

HÓA HỌC

Năm thứ hai
MPSI và PTSI



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

HACHETTE Supérieur

HÓA HỌC

(Năm thứ hai)

Chimie

ANDRÉ DURUPTHY
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

ANDRÉ CASALOT
Professeur à l'Université-de-Provence
(Aix-Marseille I)

ALAIN JAUBERT
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Thiers à Marseille

2de année

MP-MP*-PSI
PSI*-PT- PT*



HACHETTE
Supérieur

Hóa học

ANDRÉ DURUPTHY
Giáo sư các lớp dự bị
Trường Trung học Paul - Cézanne
ở Aix-en-Provence

ANDRÉ CASALOT
Giáo sư trường đại học tổng hợp Provence
(Aix-Marseille 1)

ALAIN JAUBERT
Giáo sư các lớp dự bị
Trường Trung học Thiers ở Marseille

Năm thứ hai

MP-MP*-PSI
PSI*-PT- PT*

TỪ NGỌC ÁNH
dịch từ bản tiếng Pháp

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

194 – 2006/CXB/13 – 323/GD Mã số: 7K479T6 – DAI

Lời nói đầu

Cuốn sách này được viết theo đúng chương trình mới của các lớp năm thứ hai **Toán và Vật lí (MP và MP*), Vật lí và Khoa học chuyên ngành (PSI và PSI*), Vật lí và Khoa học công nghệ (PT và PT*).**

Cuốn sách trình bày toàn bộ giáo trình Hóa học của chương trình MP, MP*, PT và PT*. Học sinh các lớp PSI và PSI* sẽ thấy trong đó giáo trình của lớp mình về Hóa đại cương và Hóa vô cơ. Họ được gợi ý tham khảo các sách của năm thứ nhất **Hóa học I** và **Hóa học II** về giáo trình Hóa hữu cơ trong chương trình năm thứ hai của mình, chương trình này được bao gồm đầy đủ trong chương trình năm thứ nhất của PCSI chọn học PC.

Tất cả các chương đều được xây dựng theo cùng một bố cục : **Bài giảng** trình bày rõ ràng những điểm khác nhau của chương trình. Nhiều **thí dụ** và **áp dụng** cho phép một sự tiếp cận cụ thể và hấp dẫn các khái niệm được nói tới. Các kết quả cần ghi nhớ được làm nổi bật và được nhắc lại ở cuối chương trong mục nhan đề **Điều cần ghi nhớ (C.Q.F.R)**. Các **bài tập** nhiều và biến đổi phong phú, đem lại sự đánh giá từng bước và ngày càng đi sâu về kiến thức và năng lực. Luôn có trích các bài thi thử, được xếp vào hai đề mục để kiểm tra việc hiểu bài giảng và tính vững chắc của các kiến thức thu nhận được. **Tất cả các bài đều được chữa chi tiết ở cuối sách.**

Một trình bày đầy đủ **các chương trình** của ba bậc học, một **bảng các thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn** và một **bảng tra cứu** ở cuối cuốn sách.

Sáu chương dành cho **Nhiệt động học** và ba cho **Các vật liệu bằng kim loại**.

Bốn chương đầu của **Nhiệt động học** phát triển *các ứng dụng của hai Nguyên lí của Nhiệt động học vào phản ứng hóa học ở hệ kín* dẫn tới nghiên cứu về *cân bằng hóa học*. Bằng nhiều thí dụ, các khái niệm về hóa thế, về entanpi tự do, các đại lượng của phản ứng, ái lực hóa học, hằng số cân bằng và biến thiên được dần dần đưa vào và ứng dụng.

Chương 5 trình bày các cân bằng lỏng - hơi, chỉ có trong chương trình các lớp MP và MP*, còn chương 6 là về các cân bằng rắn - lỏng thuộc chương trình chỉ dành cho các lớp PT và PT*. Nhiều áp dụng thực hành của các cân bằng này được trình bày trong phần bài giảng hoặc, có dịp, trong các bài tập.

Việc nghiên cứu **Các vật liệu kim loại** là dịp để áp dụng các khái niệm đã thấy trong phần thứ nhất vào việc xây dựng và sử dụng *các giản đồ Ellingham. Các giản đồ thế – pH* và các *đường cong cường độ – thế* cho phép tiếp cận về mặt định lượng các phản ứng điện hóa diễn ra trong pin hay bình điện phân. Các chương 7, 8 và 9 trình bày các *nguyên tắc điều chế kim loại* (nướng, phương pháp nhiệt luyện, phương pháp thủy luyện...) và các *hiện tượng ăn mòn*.

Viết sách này, chúng tôi mong muốn đem lại cho học sinh các lớp MP, MP, PSI, PSI*, PT và PT* một tác phẩm sử dụng dễ dàng, sáng tỏ và hấp dẫn, khiến họ chuẩn bị thành công các kỳ thi tuyển. Chúng tôi sẽ rất vui mừng nếu đạt được các mục tiêu này.*

Chúng tôi xin cảm ơn những phê bình thích đáng của Didier CAUCHY, Odile DURUPTHY, Christine FOURES, Magali GIACINO, Claude MESNIL và Thérèse ZOBIRI.

Chúng tôi sẵn lòng tiếp thu các gợi ý, nhận xét và phê bình của các bạn đồng nghiệp và sinh viên và xin cảm ơn trước.

CÁC TÁC GIẢ

Mục lục

ENTANPI TỰ DO VÀ HÓA THẾ



MỤC TIÊU

■ Ôn lại thuật ngữ về nhiệt động học và các thuật ngữ chuyên môn về nghiên cứu các hệ hóa - lí.

■ Biết được định nghĩa của entanpi tự do G.

■ Biết biểu diễn các biến đổi cơ bản của các hàm U, H và G.

■ Biết biểu thức hóa thế của một cấu tử dạng khí, lỏng hoặc rắn của hỗn hợp lí tưởng ; và của một chất tan trong dung dịch loãng lí tưởng.

■ Biết liên kết entanpi tự do G của hệ với hóa thế của các cấu tử.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

■ Các thông số đặc trưng của một hệ hóa - lí (xem : *năm thứ nhất*).

■ Phát biểu các nguyên lí Nhiệt động học (xem : *Vật lí năm thứ nhất*).

■ Định nghĩa và tính chất của các hàm nội năng U, entanpi H và entropi S (xem : *Vật lí năm thứ nhất*).

■ Định nghĩa các trạng thái chuẩn và các trạng thái chuẩn quy chiếu (xem : *Năm thứ nhất*).

■ Nhiệt dung mol ở thể tích không đổi hoặc áp suất không đổi (xem : *Năm thứ nhất*).

■ Các hàm nhiều biến số (xem : *Năm thứ nhất*).

Mở đầu

Ở năm thứ nhất, việc ứng dụng Nguyên lí thứ nhất của Nhiệt động học vào các hệ hóa - lí, nơi xảy ra các phản ứng hóa học, đã cho phép ta xác định nhiệt lượng của các phản ứng, năng lượng của các liên kết, nhiệt độ của ngọn lửa...

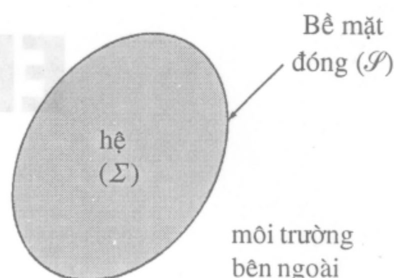
Ở năm thứ hai, việc ứng dụng hai nguyên lí của Nhiệt động học sẽ cho phép ta dự kiến được hướng tiến triển của một hệ, đặc trưng của một trạng thái cân bằng hóa học, xác định thành phần, sự chuyển dịch của nó...

*Trong chương trình thứ nhất này, sau khi nhắc lại một vài định nghĩa cơ bản đã xem xét ở năm thứ nhất, chúng tôi sẽ định nghĩa và khảo sát tỉ mỉ entanpi tự do G, hóa thế. Theo đúng chương trình, "sẽ không phát triển thêm gì về entanpi tự do ngoài những điều cho phép tính được bằng các hằng số cân bằng từ các đại lượng chuẩn đã được đưa vào các bảng và dự đoán được các chuyển dịch cân bằng". Trên tinh thần đó, chúng tôi sẽ giới hạn việc nghiên cứu vào các hỗn hợp có **tính chất lí tưởng**.*

1 Một số điều nhắc lại

1.1. Hệ, môi trường bên ngoài

Một **hệ** Σ là một tập hợp vật thể trong khoảng không gian được giới hạn bởi một **bề mặt đóng** ($\mathscr{S}$). Cái gì không thuộc về hệ đó là **môi trường bên ngoài**. Tập hợp hệ với môi trường bên ngoài tạo thành **thế giới** (*tư liệu 1*).



Tư liệu 1. *Hệ, môi trường bên ngoài, thế giới.*

Khi không có sự trao đổi nào về chất và năng lượng giữa hệ và môi trường bên ngoài thì hệ là **cô lập**. Hệ là **kín** khi và chỉ khi những trao đổi về năng lượng là có thể được, và là **mở** khi mà bề mặt ($\mathscr{S}$) tiếp nhận được các trao đổi về chất và về năng lượng (*tư liệu 2*).

bản chất của hệ	bản chất của các trao đổi với môi trường bên ngoài		các thí dụ
	năng lượng	chất	
cô lập	không	không	Thế giới : một ămpun gắn kín cách nhiệt, đang có phản ứng este hóa
kín	có	không	bình phản ứng kín có lắp ống hồi lưu
mở	có	có	tế bào sống ; bình chưng cất

◀ **Tư liệu 2**. *Các thí dụ về hệ.*

1.2. Đại lượng cường tính, đại lượng quảng tính

Một đại lượng quảng tính, liên quan đến một hệ, là một đại lượng tỉ lệ với lượng vật chất chứa trong hệ đó.

Về toán học, đó là một *hàm đồng nhất bậc một* của lượng vật chất của các cấu tử trong hệ.

Khối lượng *m*, thể tích *V*, điện tích *q*, entanpi *H* ... là những đại lượng quảng tính.

Một đại lượng cường tính là một đại lượng độc lập với lượng vật chất được xem xét. Nó được xác định ở từng điểm của hệ.

Áp suất *p*, nhiệt độ *T*, *pH*, khối lượng riêng *ρ*, nồng độ *c*... là những đại lượng cường tính.

Một đại lượng cường tính là **đồng nhất** khi giá trị của nó độc lập với điểm được xét.

(*) Một đại lượng cường tính có thể được coi là tỉ số của hai đại lượng quảng tính của cùng một hệ. Thí dụ, khối lượng riêng là tỉ số của khối lượng và thể tích, điện thế là tỉ số của năng lượng với điện tích...

1.3. Pha

Pha là một miền trong đó mọi đại lượng cường tính đều là những hàm liên tục của các tọa độ không gian.

Hệ chỉ gồm một pha gọi là **hệ một pha** ; hệ **nhiều pha** gồm nhiều pha.

Một hỗn hợp khí tạo thành một pha đồng nhất (*). Một hỗn hợp của hai chất lỏng tạo thành một pha duy nhất nếu các chất lỏng trộn lẫn được và thành hai pha trong trường hợp ngược lại (*tư liệu 3*).

Khi tất cả các đại lượng cường tính đặc trưng của một pha đều đồng nhất, pha là **đồng nhất** ; trong trường hợp ngược lại, pha là **không đồng nhất** (*tư liệu 4*). Một hệ **dị thể** được cấu thành bởi nhiều pha.

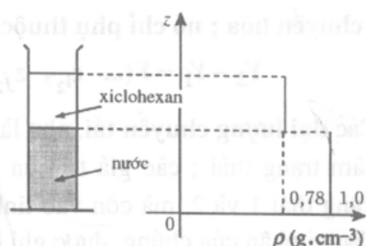
(*) Một cột khí hay chất lỏng cấu thành một pha đồng nhất vì dù áp suất của nó thay đổi theo độ cao, sự biến thiên này thường là nhỏ so với áp suất chung ; vì thế ta bỏ qua và pha có thể được coi là đồng nhất.

1.4. Cấu tử, cấu tử hóa - lí

Người ta gọi là **cấu tử** một thực thể được biểu thị bằng một công thức hóa học : đó có thể là một nguyên tử, một ion, một phân tử, một cấu trúc tinh thể : O, O_2, O_3, O^{2-}, Hg, Fe, H_2O và MgO là những cấu tử.

Một cấu tử hóa - lí là một cấu tử đã định rõ trạng thái vật lí hay pha trong đó có cấu tử : O_2 (ℓ - lỏng) và O_2 (k - khí) là hai cấu tử hóa- lí khác nhau.

<u>*Chú ý:*</u> *Thông thường thuật ngữ* cấu tử *được dùng thay cho thuật ngữ* cấu tử hóa - lí *khi không có nghi ngờ về trạng thái của đối tượng được xét. Đó là điều chúng tôi sẽ làm trong phần tiếp của sách này.*



Tư liệu 3. *Một hỗn hợp nước và xiclohexan là hệ hai pha : khối lượng riêng, chẳng hạn, thể hiện sự gián đoạn ở bề mặt phân cách.*

1.5. Các thông số trạng thái ; hàm trạng thái

■ **Các thông số trạng thái** là các đại lượng quảng tính hoặc cường tính, độc lập, mà khi biết được chúng là đủ để xác định trạng thái vĩ mô của hệ. Các đại lượng trạng thái không được chọn làm thông số trạng thái tạo thành các **hàm trạng thái** : chúng được suy ra từ các thông số trạng thái bằng các **phương trình trạng thái.**

Thí dụ :

Một hệ hình thành bởi *n* mol khí giả định là lí tưởng ở nhiệt độ *T* và chiếm một thể tích *V*. Các đại lượng *n, V* và *T* là các thông số trạng thái của hệ này. Khi đó áp suất *p* là một hàm trạng thái ; nó được xác định bằng phương trình trạng thái $p = n \cdot R \cdot T/V$.

■ Các thông số thường được chia thành hai loại :

- các thông số gắn với những điều kiện mà người thực nghiệm chọn lọc, gọi là các **thông số áp đặt**, chúng đặc trưng cho môi trường bên ngoài ;
- các thông số nhận một giá trị đặc thù phụ thuộc vào giá trị của các thông số trước : được gọi là các **thông số ứng đối**, chúng xác định trạng thái của hệ.

Vi phân của hàm trạng thái Y là *hoàn chỉnh* và được biểu diễn bằng :

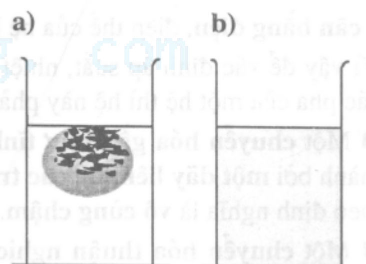
$$dY = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial z_i}\right)_{z_{j \neq i}} \cdot dz_i = \sum_i Y_i . dz_i \quad (1.1)$$

Sự kiện d*Y* là một vi phân hoàn chỉnh được thể hiện bằng hệ thức Schwartz :

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial z_i \partial z_j} = \frac{\partial^2 Y}{\partial z_j \partial z_i} \quad (1.2)$$

hoặc :

$$\left(\frac{\partial Y_j}{\partial z_i}\right)_{z_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial z_j}\right)_{z_{k \neq j}} \quad (1.3)$$



Tư liệu 4. *Pha đồng nhất và pha không đồng nhất.*

Nhỏ một giọt mực vào cốc **(a)** *: hệ nhận được là một pha* **không đồng nhất** *(nồng độ của mực không như nhau ở mọi điểm). Lắc dung dịch và để yên* **(b)** *: dung dịch thu được là một pha* **đồng nhất.**

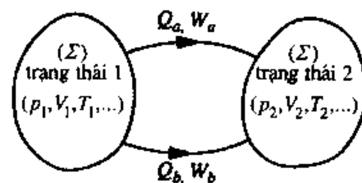
1.6. Các chuyển hóa của một hệ

1.6.1. Các định nghĩa

Một hệ chịu một sự chuyển hóa khi nó **chuyển từ** trạng thái 1 sang trạng thái 2.

Chuyển hóa là :

- **đẳng áp,** nếu nó được thực hiện dưới áp suất không thay đổi ;
- **đẳng nhiệt,** nếu nó được thực hiện ở nhiệt độ không thay đổi ;
- **đẳng tích,** nếu nó được thực hiện với thể tích không thay đổi ;
- **đoạn nhiệt,** nếu nó không đi kèm với một sự trao đổi nhiệt giữa hệ và bên ngoài.



Tư liệu 5. *Nội năng là một hàm trạng thái:*

$$\underset{1\to 2}{\Delta U(a)} = \underset{1\to 2}{\Delta U(b)}$$

nhưng, tổng quát là:

$$Q_a \neq Q_b \text{ và } W_a \neq W_b$$

1.6.2. Các tính chất

Khi một hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, biến thiên $Y_2 - Y_1$ của hàm trạng thái Y không phụ thuộc vào đường đi của chuyển hóa ; nó chỉ phụ thuộc vào các trạng thái 1 và 2 ***(tư liệu 5) :***

$$Y_2 - Y_1 = Y(... \; z_{i_2}, \; z_{j_2} \;, ...) - Y(... \; z_{i_1} \;, \; z_{j_1} \;, ...)$$

Các **đại lượng chuyển tải**, như là công *W* hoặc nhiệt *Q*, không phải là các hàm trạng thái ; các giá trị của chúng phụ thuộc không những vào các trạng thái 1 và 2, mà còn vào tính chất của sự chuyển hóa được xem xét. Các vi phân của chúng, được ghi bằng δW và δQ, là không hoàn chỉnh.

1.7. Hệ cân bằng

■ Một hệ là **cân bằng** nếu nó không phải là trung tâm của bất kì một biến đổi nào(*). Hệ ở cân bằng gồm :

- **cân bằng nhiệt,** nhiệt độ của hệ như nhau ở tất cả mọi điểm ;
- **cân bằng cơ học,** áp suất của hệ là đồng nhất ở mọi điểm ;
- **cân bằng hóa học,** thành phần hóa học của mỗi pha của hệ đều đồng nhất ;
- **cân bằng điện,** điện thế của hệ là đồng nhất.

Vì vậy để xác định áp suất, nhiệt độ, điện thế và thành phần hóa học của các pha của một hệ thì hệ này phải ở trạng thái cân bằng.

■ Một **chuyển hóa gần như tĩnh** là một chuyển hóa giả định được hợp thành bởi **một dãy liên tục các trạng thái cân bằng** ; sự chuyển hóa này, theo định nghĩa là **vô cùng chậm**.

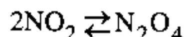
■ Một **chuyển hóa thuận nghịch** là một chuyển hóa gần như tĩnh sao cho, nếu được thực hiện theo chiều nghịch, thì hệ sẽ quay trở về trạng thái cân bằng như trong chiều thuận.

■ Một **chuyển hóa bất thuận nghịch** là chuyển hóa **không thuận nghịch**. Mọi biến đổi thực đều là bất thuận nghịch ; **biến đổi thuận nghịch là một mô hình** ; về thực chất, nó là **giả định**.

■ Nếu, bằng cách làm thay đổi một số tác động, người ta thực hiện một chuyển hóa làm cho một hệ đi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, và nếu, đảo ngược chiều của các tác động này, người ta có thể thực hiện chuyển đổi ngược lại từ trạng thái 2 sang trạng thái 1 thì chuyển hóa **có thể đảo ngược** được.

(*) Trong trường hợp này, người ta thường nói là hệ cân bằng bên trong, vì không loại trừ hệ này di động trong một khuôn khổ nào đó. Trong phần trình bày tiếp, thuật ngữ cân bằng sẽ được dùng với nghĩa là cân bằng bên trong, trừ khi có các chỉ định trái lại.

Thí dụ : Ở nhiệt độ thấp, nitơ đioxit NO_2 màu nâu, đime hóa thành đinitơ tetraoxit N_2O_4 không màu; ngược lại, ở nhiệt độ cao, N_2O_4 phân li thành NO_2. Thường thường, người ta biểu diễn đặc tính có thể đảo ngược của một phản ứng hóa học bằng một mũi tên kép $\rightleftarrows$; thí dụ :



$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Do đó, điều quan trọng là không được nhầm lẫn một biến đổi *có thể đảo ngược được* (renversable) với một biến đổi *thuận nghịch* (réversible). Đặc tính thứ nhất có thể tồn tại, còn đặc tính thứ nhì chỉ là một mô hình giới hạn của một chuyển hóa thực xác minh các điều kiện của tính thuận nghịch.

1.8. Các trạng thái chuẩn của một cấu tử

1.8.1. Các trạng thái chuẩn của một cấu tử

Các trạng thái chuẩn của một cấu tử hóa - lí, là những trạng thái đặc thù được lựa chọn theo quy ước. Dù trạng thái vật lí của cấu tử là như thế nào thì các trạng thái chuẩn tương ứng với một áp suất được gọi là *chuẩn*, kí hiệu là p^o với $p^o = 1{,}0\,bar = 1{,}0.10^5$ Pa.

■ Ở mỗi nhiệt độ, có một trạng thái chuẩn đặc thù tương ứng ; vì vậy cần phải định rõ nhiệt độ để xác định một trạng thái chuẩn.

■ Trạng thái chuẩn, ở nhiệt độ *T* của một chất khí nguyên chất hoặc trong một hỗn hợp là trạng thái của khí lí tưởng liên hợp, ở cùng nhiệt độ *T* và dưới áp suất p^o.

■ Trạng thái chuẩn, ở nhiệt độ *T*, của một cấu tử rắn hoặc lỏng, nguyên chất hoặc trong một hỗn hợp là trạng thái của cấu tử này nguyên chất ở cùng một trạng thái vật lí mà nó tồn tại trong hỗn hợp, ở cùng nhiệt độ *T* và dưới áp suất p^o.

Khái niệm trạng thái chuẩn của một cấu tử, ở nhiệt độ *T*, không bắt buộc trạng thái vật lí của cấu tử là bền nhất ở nhiệt độ này ; vì vậy, ở $25\,^oC$, có thể xác định trạng thái chuẩn của nước ở thể hơi, nước ở thể lỏng hoặc nước ở thể rắn.

1.8.2. Các trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố

Trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố ở nhiệt độ *T* là trạng thái chuẩn của đơn chất ở trạng thái vật lí bền nhất, tại nhiệt độ đó.

Như vậy, ở 25^oC dưới áp suất 1,0 bar, trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố brom là brom lỏng ; ở $100\,^oC$ dưới áp suất 1,0 bar là brom hơi ($\theta^o_{hơi}(Br_2) = 58{,}8^oC$).

Với các nguyên tố mà đơn chất có nhiệt độ sôi thấp hơn 25^oC dưới áp suất 1,0 bar thì trạng thái quy chiếu, theo quy ước, dù với nhiệt độ nào, là :

- khí lí tưởng lưỡng nguyên tử đối với các nguyên tố hiđro, nitơ, oxi, flo, clo ;
- khí lí tưởng đơn nguyên tử đối với các khí hiếm.

➤ **Luyện tập : Bài tập 1.**

2 Entropi S

Entropi là một hàm trạng thái được đưa vào năm thứ nhất ở giáo trình Vật lí, khi trình bày Nguyên lí thứ hai của Nhiệt động học. Ta hãy nhắc lại định nghĩa và làm rõ một vài tính chất của hàm này.

2.1. Định nghĩa

Có thể gán cho mọi hệ Σ một hàm trạng thái quảng tính S, gọi là **entropi**.

■ Trong một chuyển hóa hữu hạn của hệ Σ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, thì biến thiên entropi của hệ, $\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1$, có thể được viết là tổng của hai số hạng :

$$\Delta S_{1\to 2} = (\Delta S_{1\to 2})_e + (\Delta S_{1\to 2})_i = (S_2 - S_1)_e + (S_2 - S_1)_i \qquad (1.4)$$

trong đó :

- $(\Delta S_{1\to 2})_e = (S_2 - S_1)_e$ biểu thị biến thiên entropi do sự trao đổi nhiệt hoặc chất với bên ngoài.
- $(\Delta S_{1\to 2})_i = (S_2 - S_1)_i$ diễn đạt sự phát sinh entropi ở bên trong hệ.

$(\Delta S_{1\to 2})_e$ và $(\Delta S_{1\to 2})_i$ đều phụ thuộc vào hệ và vào bản chất của biến đổi.

■ Đối với một biến đổi nguyên tố (*) :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i \qquad (1.5)$$

(*) Các biến đổi nguyên tố cũng có thể được viết :

$$\delta_e S \text{ và } \delta_i S$$

Khi đó :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

2.2. Các tính chất

2.2.1. Không bảo toàn entropi

Entropi được phát sinh trong lòng một hệ bao giờ cũng là dương hoặc bằng không. Như vậy :

- **đối với một chuyển hóa nguyên tố :** $\delta S_i \geq 0$
- **đối với một chuyển hóa hữu hạn :** $(S_2 - S_1)_i \geq 0$

Việc tạo lập entropi trong lòng của hệ là do các hiện tượng bất thuận nghịch đi kèm với sự chuyển hóa.

Trong một chuyển hóa thuận nghịch, tức là giả định, hệ luôn luôn cân bằng, khi đó : $\delta S_i = 0$ và $(S_2 - S_1)_i = 0$.

Trái lại với một chuyển hóa thực, tức là không thuận nghịch, entropi luôn luôn dương, khi đó : $\delta S_i > 0$ và $(S_2 - S_1)_i > 0$.

2.2.2. Quan hệ giữa lượng nhiệt trao đổi và entropi

Có một hệ kín chịu một chuyển hóa nguyên tố đơn nhiệt (**) ở nhiệt độ T, trong quá trình đó một lượng nhiệt δQ_e trao đổi với bên ngoài. Entropi trao đổi đi kèm chuyển hóa này là :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T} \qquad (1.6)$$

Trong trường hợp một hệ có quan hệ với k nguồn nhiệt, thì phải tính tổng của mọi số hạng δS_k.

(**) Chuyển hóa đơn nhiệt : chuyển hóa mà trong quá trình đó hệ trao đổi nhiệt chỉ với một nguồn nhiệt ở nhiệt độ T.

2.3. Biến thiên entropi đối với một hệ kín

2.3.1. Trường hợp một chuyển hóa thuận nghịch

Đối với một chuyển hóa thuận nghịch (giả định), $\delta S_i = 0$;

khi đó : $$dS = \delta S_e = \frac{\delta Q_e}{T} = \frac{\delta Q_{t.n}}{T} \quad \text{[t.n : thuận nghịch]} \qquad \textbf{(1.7)}$$

trong đó $\delta Q_{t.n}$ là lượng nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài trong quá trình của chuyển hóa thuận nghịch này.

■ Đối với một chuyển hóa hữu hạn thuận nghịch giữa các trạng thái 1 và 2:

$$\Delta S_{1\to2} = (S_2 - S_1) = \int_1^2 \delta S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q_{tn}}{T} \qquad \textbf{(1.8)}$$

Hơn nữa, khi biến đổi đẳng nhiệt :

$$\Delta S_{1\to2} = \frac{1}{T} \cdot \int_1^2 \delta Q_{tn} = \frac{Q_{tn1\to2}}{T} \qquad \textbf{(1.9)}$$

Trong trường hợp này, đặc biệt là trường hợp các phản ứng thay đổi trạng thái hoặc thay đổi pha của một chất nguyên chất dưới áp suất không đổi, mà ta giả định là đủ chậm để được coi như là các biến đổi thuận nghịch.

$$\Delta S_{\text{thay đổi trạng thái}} = \frac{Q_{\text{thay đổi trạng thái}}}{T_{\text{thay đổi trạng thái}}} \qquad \textbf{(1.10)}$$

Thí dụ : Với một mol nước nguyên chất ở $100^o C$ dưới áp suất một bar

$$Q_{\text{hơi}}(H_2O) = \Delta_{\text{hơi}} H^o_m(H_2O) = 40{,}65\ kJ.mol^{-1}$$

từ đó :

$$\Delta_{\text{hơi}} S^o_m(H_2O) = \frac{\Delta_{\text{hơi}} H^o_m(H_2O)}{T_{\text{hơi}}(H_2O)} = \frac{40{,}65.10^3}{373{,}1} = 109{,}0\ \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Những hệ thức đã biết ở năm thứ nhất và nhắc lại ở *tư liệu 6* cho phép tính được $\Delta S_{1\to2}$ trong một số trường hợp đơn giản.

2.3.2. Trường hợp chuyển hóa không thuận nghịch

Đối với mọi chuyển hóa nguyên tố :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i$$

Đối với một chuyển hóa không thuận nghịch đơn nhiệt :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_{ktn}}{T} \quad \text{và} \quad \delta S_i > 0$$

Sự kết hợp của ba hệ thức này dẫn tới bất đẳng thức :

$$dS > \frac{\delta Q_{ktn}}{T} \qquad \textbf{(1.11)}$$

Đối với một biến đổi đơn nhiệt hữu hạn :

$$S_2 - S_1 > \frac{Q_{ktn}}{T} \qquad \textbf{(1.12)}$$

Các hệ thức **(1.11)** và **(1.12)** tạo thành các bất đẳng thức Clausius.

■ *Nội năng U như là :*

$$\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2}$$

và $dU = \delta Q + \delta W$

■ *Entanpi H được xác định bằng:*

$$H = U + pV$$

và $dH = dU + pdV + Vdp$

■ *Lượng nhiệt δQ do một hệ trao đổi với bên ngoài, trong một biến đổi cơ bản :*

• *đối với biến đổi đẳng tích :*

$$\delta Q_V = dU = n.\ C_V\ .\ dT$$

• *đối với biến đổi đẳng áp :*

$$\delta Q_p = dH = n\ .\ C_p.dT$$

Tư liệu 6. *Nội năng, entanpi và các lượng nhiệt cơ bản.*

So sánh các hệ thức (**1.9**) và (**1.12**), đều được thiết lập ở nhiệt độ T :

$$\frac{Q_{tn}}{T} > \frac{Q_{ktn}}{T}$$

Đối với một chuyển hóa đơn nhiệt giữa hai trạng thái đã cho ở nhiệt độ T, lượng nhiệt trao đổi là tối đa khi chuyển hóa là thuận nghịch :

$$Q_{tn} > Q_{ktn} \qquad (1.13)$$

2.4. Biến thiên entropi đối với một hệ cô lập

Khi hệ là cô lập : $\delta Q = 0$, sự biến đổi là *đoạn nhiệt*. Entropi trao đổi bằng không :

$$\delta S_e = 0 \text{ và } dS = \delta S_i$$

Khi chuyển hóa là thuận nghịch $\delta S_i = 0$, như vậy $dS = 0$, entropi của hệ không đổi, ta nói là nó **bảo toàn**.

Một chuyển hóa đoạn nhiệt thuận nghịch là đẳng entropi.

Nếu chuyển hóa là không thuận nghịch, $\delta S_i > 0$ và $dS > 0$: entropi của hệ tăng lên.

Entropi của một hệ cô lập chỉ có thể tăng trong một chuyển hóa thực, tức là không thuận nghịch.

Entropi là một hàm trạng thái, biến thiên của nó trong quá trình chuyển hóa chỉ phụ thuộc vào các trạng thái đầu và cuối : vì vậy, để tính biến thiên entropi của một hệ trong quá trình chuyển hóa không thuận nghịch, chỉ cần tưởng tượng ra một chuỗi các biến đổi thuận nghịch cho phép đưa hệ đi từ cùng một trạng thái đầu đến cùng một trạng thái cuối.

trạng thái vật lí	S^o ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
I_2 (tinh thể)	116,1
I_2 (lỏng)	150,9
I_2 (khí)	260,6

Tư liệu 7. *Entropi chuẩn tuyệt đối của iôt phụ thuộc vào trạng thái vật lí ở 298K.*

2.5. Nguyên lý thứ ba của Nhiệt động học

Nhiệt động học thống kê chỉ ra rằng **sự tăng entropi của một hệ thể hiện sự tăng độ hỗn loạn của hệ** (*tư liệu 7*).

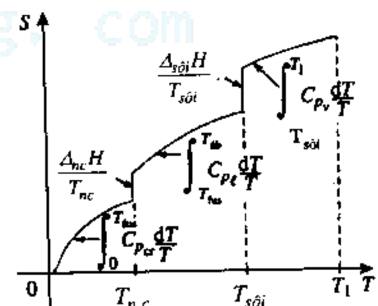
Entropi của một chất nguyên chất tăng khi nhiệt độ tăng ở áp suất không đổi. Gốc của entropi được lấy ở 0K(*), như trình bày ở Nguyên lí Nernst hay là Nguyên lí thứ ba của Nhiệt động học.

Entropi của tất cả các chất nguyên chất kết tinh hoàn thiện là bằng không ở nhiệt độ 0K :

$$\lim_{T \to 0}(S_{\text{tinh thể}}(T)) = 0$$

Như vậy, nguyên lý thứ ba của Nhiệt động học cho phép xác định entropi của chất nguyên chất ở mọi nhiệt độ : khi đó người ta gọi là **entropi tuyệt đối** (*tư liệu 8*).

Ngược lại, cần nhớ rằng không thể xác định được entanpi hay nội năng của một chất nguyên chất một cách tuyệt đối ; chỉ xác định được các biến thiên entanpi hay các biến thiên nội năng.



Tư liệu 8. *Entropi tuyệt đối của một chất nguyên chất tùy theo nhiệt độ : các đường gián đoạn tương ứng với các thay đổi về trạng thái vật lí.*

▸ **Luyện tập : Bài tập 3 và 9.**

(*) 0K : không độ tuyệt đối [người dịch].

3 Entanpi tự do hay là hàm Gibbs G

3.1. Định nghĩa

Entanpi tự do G hay hàm Gibbs, là một hàm trạng thái, một dạng năng lượng, được định nghĩa bằng :

$$G = H - T.S \qquad (1.14)$$

G, cũng như *H* và *S*, là đại lượng quảng tính và vi phân của nó là hoàn chỉnh.

*Người ta cũng xác định **năng lượng tự do**, hay là hàm Helmholtz, thường được viết là F, bằng hệ thức :*

$$F = U - T \, . \, S$$

3.2. Biểu thức vi phân ; các hệ quả

Xét một biến đổi nguyên tố, **thuận nghịch** của một hệ kín, không có phản ứng hóa - lí trong quá trình biến đổi, công duy nhất được sử dụng là công của áp lực. Trong các điều kiện đó :

$$\delta W = -p.dV$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_i = \delta S_e = \frac{dQ}{T} \text{ , tức là } \delta Q = T.\,dS$$

từ đó :
$$\mathbf{d}U = \delta W + \delta Q = T.\,\mathbf{d}S - p.\,\mathbf{d}V \qquad (1.15)$$

Lấy vi phân của *G*, tức là *dG*, cho biến đổi này :

$$dG = dH - d(T.\,S)$$

tức là :
$$dG = dU + d(p.V) - d(T.\,S)$$

Với hỗ trợ của **(1.15)** :

$$dG = T.\,dS - p.\,dV + p\,.\,dV + V.\,dp - T.\,dS - S.\,dT$$

tức là :
$$\mathbf{d}G = -S.\,\mathbf{d}T + V.\,\mathbf{d}p \qquad (1.16)$$

Biểu thức này đã được thiết lập khi xét một biến đổi thuận nghịch. Nhưng vì *G* là một hàm trạng thái, biểu thức **(1.16)** còn áp dụng được cho mọi biến đổi không thuận nghịch xuất phát từ cùng một trạng thái đầu và dẫn đến cùng một trạng thái cuối như trong biến đổi thuận nghịch. Cũng như vậy đối với biểu thức **(1.15)**.

Vì d*G* là một vi phân hoàn chỉnh, từ hệ thức **(1.16)**, dẫn đến hai biểu thức sau đây là rất quan trọng :

$$\left(\frac{\mathbf{d}G}{\delta p}\right)_T = V \qquad (1.17) \qquad\qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad (1.18)$$

Với hệ thức được nghiên cứu , entanpi tự do *G* là hàm của các biến số *p* và *T* :

$$\mathbf{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T .\ \mathbf{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p .\ \mathbf{d}T \qquad (1.19)$$

3.3. Hệ thức Gibbs - Helmholtz

Theo định nghĩa : $G = H - T.S$, tức là : $H = G + T.S$;

hoặc, theo hệ thức **(1.18) :** $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

từ đó :

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \textbf{(1.20)}$$

Chia mỗi số hạng cho T^2 và nhận được :

$$\frac{G}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p$$

ta được **hệ thức Gibbs - Helmholtz** :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \qquad \textbf{(1.21)}$$

Hệ thức này cho phép, thí dụ như tính entanpi *H(T)* của một hệ khi biết entanpi tự do *G(T)* (*xem chương* 2), cũng như sẽ cho phép thiết lập hệ thức Van't Hoff ở *chương* 3.

3.4. Các điều kiện tiến triển của một hệ

Bây giờ, ta hãy xem xét một biến đổi nguyên tố, **thuận nghịch hoặc không, đẳng áp và đẳng nhiệt**, của một hệ kín ; ta chỉ xem xét trường hợp trong đó công có thể được trao đổi với bên ngoài là công của áp lực. Trong những điều kiện này :

$$\delta W = -p.dV$$

$$dG = dH - d(T.S) = dU + d(p.V) - d(T.S)$$

Vì biến đổi đẳng nhiệt ($dT = 0$) và đẳng áp ($dp = 0$) nên :

$$dG_{T,p} = \delta Q - T.dS \qquad \textbf{(1.22)}$$

Hệ thức **(1.11)** khi đó cho phép viết :

$$\delta Q \le T.dS \qquad \textbf{(1.23)}$$

Kết hợp các hệ thức **(1.22)** và **(1.23)** dẫn tới :

$$d.G_{T,p} \le 0 \qquad \textbf{(1.24)}$$

■ Entanpi tự do của một hệ chỉ trao đổi với bên ngoài về nhiệt và công do áp lực, chỉ có thể giảm trong biến đổi không thuận nghịch, đẳng áp và đẳng nhiệt. Do đó :

Điều kiện tiến triển *tự nhiên* (*) của một hệ là :

$$\mathbf{d.G_{T,p} < 0} \qquad \textbf{(1.25)}$$

■ Khi $dG_{T,p} = 0$, tức là hệ tiến triển đẳng áp, đẳng nhiệt và thuận nghịch, đó không phải là trường hợp của biến đổi thực, nghĩa là hệ không tiến triển nữa, lúc đó hệ đạt cân bằng. Vậy :

Điều kiện cân bằng của một hệ là :

$$\mathbf{dG_{T,p} = 0} \qquad \textbf{(1.26)}$$

Khi cân bằng, G là cực tiểu.

(*) *Chúng tôi thích dùng thuật ngữ* tự nhiên *hơn là* tự phát. *Thực vậy, tự phát có thể làm ta tưởng rằng sự biến hóa là lập tức, trong khi nó có thể vô cùng chậm : sự oxi hóa nước* ($E^o(O_2/H_2O) = 1,23V$) *bởi ion pemanganat :*
($E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$)
là tự nhiên, tuy vậy không phải là dễ quan sát được, vì nó rất chậm ở nhiệt độ thường.

4 Hóa thế

4.1. Định nghĩa

Ta xét hệ một pha tạo bởi các cấu tử $B_1, B_2, ..., B_i ... B_n$ ở nhiệt độ T và áp suất p. Lượng các cấu tử $B_1, B_2, ... B_i, ... B_n$ là $n_1, n_2, ... n_i, ... n_n$. Entanpi tự do là một hàm trạng thái ; với hệ này, đó là hàm của T, p, $n_1, n_2, n_3 ... n_i ... n_n$; ta có :

$$G(T, p, n_1, n_2, ... n_i, ... n_n)$$

Vi phân của hàm này là :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} . dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} . dp + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} . dn_i \quad (1.27)$$

Theo định nghĩa, hóa thế μ_i của cấu tử B_i trong một hỗn hợp là đạo hàm riêng của G theo lượng chất B_i ; mọi thông số khác đều bị phong tỏa :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \quad (1.28)$$

μ_i là một đại lượng cường tính ; thông thường được biểu thị bằng $J.mol^{-1}$ hay bằng $kJ.mol^{-1}$.

Bằng cách sử dụng các hệ thức **(1.17)**, **(1.18)** và **(1.28)**, biểu thức **(1.27)** được viết lại :

$$\mathbf{dG = -S.dT + V.dp + \sum_i \mu_i . dn_i} \quad (1.29)$$

Biểu thức **(1.29)** chứa thêm một số hạng so với biểu thức **(1.16)** ; số hạng phụ thêm này, $\sum_i \mu_i . dn_i$, thể hiện sự biến đổi nguyên tố của hàm G theo sự biến đổi thành phần của hệ. Sự biến đổi này có thể là kết quả của sự chuyển chất hoặc sự tồn tại của một phản ứng hóa học trong lòng hệ.

Các biểu thức vi phân của các hàm H và U được nhắc ở *tư liệu 9*, đối với một biến đổi nguyên tố, trong quá trình đó công duy nhất được xét đến là công của áp lực, các biểu thức này cũng biến đổi khi mà thành phần của hệ thay đổi :

$$dU = T.dS - p.dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} . dn_i$$

và

$$dH = T.dS + V.dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} . dn_i$$

Hai hệ thức này còn cho phép xác định hóa thế của cấu tử B_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \quad \text{và} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}$$

> Giả sử một hệ chịu một chuyển hóa nguyên tố, **thuận nghịch**, trong quá trình đó công duy nhất được xét đến là công của các áp lực. Với hệ này :
>
> $dU = \delta Q + \delta W$
>
> Vì : $\delta Q = T . dS$ và
>
> $\delta W = - p . dV$
>
> từ đó : $\mathbf{dU = T. dS - p. dV}$
>
> Và : $dH = dU + d(p.V)$
>
> từ đó : $\mathbf{dH = T. dS + V.dp}$

Tư liệu 9. *Các biểu thức vi phân của U và H.*

Tất cả các định nghĩa này đều tương đương. Điều quan trọng là cần chú ý rằng các biến số bị phong tỏa trong khi đạo hàm của G, U hoặc H không phải là như nhau. Biểu thức thu được từ G được dùng nhiều hơn cả trong hóa học ; thực tế là, nhiều phản ứng hóa học diễn ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

4.2. Các đại lượng mol riêng phần

4.2.1. Thể tích mol riêng phần

Ở $20^{0}C$ và dưới áp suất 1bar, thể tích mol của metanol **nguyên chất** CH_3OH, kí hiệu là V_m^*, $V_m^* = 40,5\,cm^3.\,mol^{-1}$.

Xét một hỗn hợp nước - metanol chứa 800 mol nước và 200 mol metanol ; như vậy phần mol (**) metanol bằng 0, 20. Ở $20^{0}C$ và dưới áp suất 1bar, thêm vào một mol metanol và lắc lên. Phần mol metanol thực tế không thay đổi ($x_{MeOH} = 201/1001 = 0,20$) ; ngược lại, ta nhận thấy thể tích của hỗn hợp tăng lên $37,7cm^3$. Phần tăng thể tích do 1 mol metanol thêm vào này gọi là **thể tích mol riêng phần** của metanol trong hỗn hợp đang xét :

$$V_m(\text{MeOH} \; ; \; x_{\text{MeOH}=0,2}) = 37,7\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Nếu ta làm lại thí nghiệm với một hỗn hợp chứa 600 mol nước và 400 mol metanol tức là $x_{MeOH} = 0,40$, thể tích tăng lên là $39cm^3$. Như vậy, thể tích mol riêng phần không phải là một đại lượng chỉ gắn với bản chất của chất.

Ở nhiệt độ và áp suất đã cho, thể tích mol riêng phần của một cấu tử lỏng, trong một hỗn hợp, phụ thuộc vào thành phần của hỗn hợp được xem xét.

■ Trong hai thí nghiệm trên :

$$V_m(\text{MeOH}) = \frac{\Delta V(\text{hỗn hợp})}{\Delta n\ (\text{MeOH})}$$

nếu bây giờ, ta xem xét một thí nghiệm trong đó thể tích của hỗn hợp tăng là dV, khi ở **áp suất và nhiệt độ không đổi** thêm vào một lượng dn metanol, ta sẽ có :

$$V_m(\text{MeOH}) = \frac{dV}{dn(\text{MeOH})}$$

Hệ thức này chỉ ra rằng, dù giá trị của x_{MeOH} là thế nào, thể tích mol của metanol có thể được xác định bằng :

$$V_m(\text{MeOH}) = \left(\frac{\partial V}{\partial n(\text{MeOH})}\right)_{T,p,n_{H_2O}}$$

Thể tích mol của một chất không phải là như nhau, khi nó là nguyên chất hay trong một hỗn hợp, là do những tương tác phân tử trong các trường hợp ấy khác nhau.

Hỗn hợp lí tưởng là một hỗn hợp trong đó, theo giả định , **các tương tác phân tử có thể bỏ qua.** Trong một hỗn hợp lí tưởng, thể tích mol riêng phần V_m của một cấu tử là bằng thể tích mol V_m^* của chất nguyên chất.

Trong một hỗn hợp lí tưởng : $V_m^* = V_m$.

Chú ý : Thể tích mol của một cấu tử không chỉ phụ thuộc vào phần mol của nó, mà còn vào bản chất của các cấu tử khác có mặt trong hỗn hợp.

*(*) Theo quy ước, dấu * khi trình bày là để chỉ ra rằng đại lượng có quan hệ với một chất nguyên chất. Tuy nhiên trong thực tiễn, dấu sao này chỉ được dùng khi có thể có sự nhầm lẫn. Kí hiệu m dùng để chỉ đại lượng mol.*

(**) Phần mol của một cấu tử B_i trong hệ một pha bằng thương số của số mol của cấu tử này với số mol tổng cộng của pha được xét :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

Người ta cũng định nghĩa phần khối lượng của B_i : nó bằng thương số của khối lượng B_i với khối lượng toàn bộ của pha :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

4.2.2. Khái quát hóa

Với mọi đại lượng quảng tính Y, đại lượng mol riêng phần đối với cấu tử B_i của hệ, kí hiệu là $Y_{m.i}$, bằng đạo hàm của Y đối với n_i, các biến số p, T, và n_j ($j \neq i$) không đổi :

$$Y_{m.i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \quad (1.30)$$

- $Y_{m.i}$ là đại lượng cường tính phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và thành phần của hệ.
- Thông thường đại lượng mol riêng phần $Y_{m,i}$ khác với đại lượng mol riêng phần của chất nguyên chất $Y^*_{m.i}$. Khi mà hai đại lượng này bằng nhau với thể tích V, nội năng U và entanpi H thì, **hỗn hợp** được gọi là **lí tưởng** (*).

(*) Chỉ có các hỗn hợp lí tưởng là ở trong chương trình; trong phần tiếp, chúng ta cũng sẽ vẫn cho V, U và H :

$$Y_{m.i} = Y^*_{m.i}$$

nhưng ta không quên rằng đó là một mô hình chỉ đem lại các kết quả vừa ý khi mà các tương tác phân tử giữa các cấu tử của hỗn hợp là yếu.
Ngược lại, ngay cả trong một hỗn hợp lí tưởng :

$$S_m \neq S^*_m \text{ và } G_m \neq G^*_m$$

4.2.3. Quan hệ giữa Y và $Y_{m,i}$

Xét một hệ lập bởi k cấu tử và n_i là số mol của cấu tử B_i. Giả sử $Y(T, p, \ldots n_i, \ldots n_j, \ldots)$ là một đại lượng quảng tính của hệ. Với hệ này :

$$Y_{m.i} = \left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots n_i, n_j \ldots)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \quad (1.31)$$

Bây giờ ta xét một hệ tạo thành ở cùng nhiệt độ và cùng áp suất của N cấu tử, và λn_i (với λ là số thực, dương) là lượng của cấu tử B_i, Y bây giờ là hàm của T, p và λn_i ; Y là quảng tính, nên :

$$Y(T, p, \ldots \lambda n_i, \lambda n_j, \ldots) = \lambda . Y(T, p, \ldots n_i, n_j, \ldots) \quad (1.32)$$

Y_i cũng được xác định bằng :

$$Y_{m.i} = \left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots \lambda n_i, \lambda n_j, \ldots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} \quad (1.33)$$

Lấy đạo hàm hai vế của biểu thức **(1.32)** theo λ, **mọi thông số khác không đổi.**

* Lấy đạo hàm vế trái cho :

$$\left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots, \lambda n_i, \ldots)}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots \lambda n_i, \ldots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda}\right)_{n_i}$$

$$= \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots \lambda n_i, \ldots)}{\partial \lambda n_i}\right)_{T,p,\lambda n_{j\neq i}} . n_i \quad (1.34)$$

Với hỗ trợ của hệ thức **(1.33)**, ta có :

$$\left(\frac{\partial Y(T, p, \ldots \lambda n_i, \ldots)}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = \sum_i n_i . Y_{m.i} \quad (1.35)$$

Đạo hàm của vế phải được viết :

$$\left(\frac{\partial(\lambda . Y(T, p, \ldots n_i, \ldots))}{\partial \lambda}\right)_{T,p,n_i} = Y(T, p, \ldots n_i, \ldots) \quad (1.36)$$

Các biểu thức **(1.35)** và **(1.36)** bằng nhau, từ đó có hệ thức :

$$Y(T, p, \ldots n_i, \ldots) = \sum_i n_i . Y_{m.i} \quad (1.37)$$

Hệ thức này được biết đến trong Toán học như là **đồng nhất thức Euler** cho các hàm đồng dạng bậc 1.

▸ **Luyện tập : Bài tập 4, 11 và 16.**

4.3. Quan hệ giữa entanpi tự do và hóa thế

So sánh các hệ thức (**1.28**) và (**1.30**), ta nhận thấy hóa thế tương ứng với entanpi tự do mol riêng phần (*) :

$$\mu_i = G_{m,i}$$

Áp dụng đồng nhất thức Euler (**1.37**) cho entanpi tự do dẫn đến đẳng thức :

$$G = \sum_i n_i . \mu_i \qquad (1.38)$$

4.4. Hệ thức Gibbs - Duhem

Lấy vi phân biểu thức (**1.38**) :

$$dG = \sum_i n_i . d\mu_i + \sum_i \mu_i . dn_i \qquad (1.39)$$

Nhắc lại hệ thức (**1.29**) :

$$dG = -S.dT + V.dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Đồng nhất hóa hai biểu thức này của dG, ta có :

$$\sum_i n_i \, d\mu_i = -S\, dT + V\, dp \qquad (1.40)$$

Hệ thức này, được biết dưới tên là *hệ thức Gibbs – Duhem*, giản lược hóa khi chuyển hóa là đẳng áp và đẳng nhiệt.

Đối với một chuyển hóa nguyên tố cơ bản đẳng áp và đẳng nhiệt :

$$\sum_i n_i \, d\mu_i = 0 \qquad (1.41)$$

Đối với một hệ hai biến một pha :

$$n_1 . d\mu_1 + n_2 . d\mu_2 = 0$$

hoặc chia cho $n_1 + n_2$:

$$x_1 . d\mu_1 + x_2 . d\mu_2 = 0 \qquad (1.42)$$

Ở T và P không đổi, hóa thế của các cấu tử khác nhau của một hỗn hợp là không độc lập. Biểu thức (**1.42**) cho phép tính μ_1 khi biết μ_2 (x_2).

4.5. Biến đổi của hóa thế theo nhiệt độ và áp suất

4.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

Theo hệ thức (**1.18**) : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S$

từ đó : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$

(*) Với hỗ trợ của hệ thức (**1.30**), *có thể xác định nội năng mol riêng phần và entanpi mol riêng phần :*

$$U_{m,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

và $H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$

với : $U = \sum_i n_i . U_{m,i}$

và : $H = \sum_i n_i . H_{m,i}$

Chú ý là các đại lượng này khác với các đại lượng xác định hóa thế xuất phát từ nội năng U và entanpi H :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}$$

và $\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}$

Các biến số ngưng đối với các đạo hàm lấy ra không phải là như nhau.

U_i, $H_{m,i}$ *và* $S_{m,i}$ *là liên kết :*

$$G = H - TS$$

từ đó :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} - T.\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

tức là :

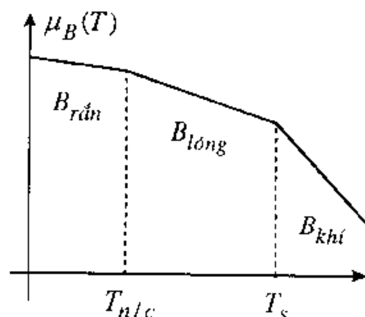
$$\mu_i = H_{m,i} - T.S_{m,i}$$

Theo hệ thức (1.30), biểu thức cuối này xác định entropi mol riêng phần của cấu tử B_i :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = S_{m,i}$$

từ đó :
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i,n_j} = -S_{m,i} \qquad \textbf{(1.43)}$$

Đối với một chất nguyên chất : $\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m^*$ **(1.44)**



Tư liệu 10. *Dạng biến đổi của hóa thế của một chất nguyên chất theo nhiệt độ dưới áp suất không đổi.*

Tư liệu 10 cho thấy rõ ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hóa thế của một chất : ảnh hưởng này quan trọng bất kể pha được xem xét là gì.

4.5.2. Ảnh hưởng của áp suất

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_j}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

Theo hệ thức (1.17) : $\left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

từ đó :
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

Theo hệ thức (1.30), biểu thức cuối này xác định thể tích mol riêng phần của cấu tử B_i :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = V_{m,i}$$

từ đó :
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i,n_j} = V_{m,i} \qquad \textbf{(1.45)}$$

Đối với một chất nguyên chất : $\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m^*$ **(1.46)**

chất	trạng thái vật lí	$V^*_{m,i}$ ($L.mol^{-1}$)
CO_2	hơi	24,8
	lỏng	$40,0.10^{-3}$
	rắn	$28,0.10^{-3}$
H_2O	hơi	24,8
	lỏng	$18,0.10^{-3}$
	rắn	$19,6.10^{-3}$

Tư liệu 11. *Các thể tích mol của một số chất nguyên chất ở 298K dưới áp suất 1 bar. Các thể tích mol riêng phần thường gần giống thể tích mol riêng phần của các chất nguyên chất: đối với các chất khí, thể tích được chỉ ra là thể tích của khí được giả thiết là lí tưởng (với CO_2 : V_m^* (thực) = 22,3 L.mol^{-1}).*

Ảnh hưởng của áp suất lên hóa thế của một cấu tử là quan trọng đối với các chất khí : ảnh hưởng này thường được bỏ qua đối với các chất rắn và các chất lỏng, vì thể tích mol của chúng bao giờ cũng rất nhỏ (*tư liệu 11*).

4.5.3. Hóa thế của một chất nguyên chất

Với một chất nguyên chất, hóa thế chỉ là hàm của nhiệt độ và áp suất, tức là $\mu(p, T)$. Biểu thức vi phân $d\mu(p, T)$ được viết là :

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p .dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T .dp$$

đưa vào các biểu thức (1.44) và (1.46) :

$$d\mu = -S_m^*.dT + V_m^*.dp \qquad \textbf{(1.47)}$$

4.6. Biểu thức của hóa thế đối với khí lí tưởng

4.6.1. Hóa thế của khí lí tưởng

Đối với một chất nguyên chất : $\left(\dfrac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m^*$

Phương trình trạng thái các khí cho $V_m^* = RT/p$. Biểu thức hóa thế ở nhiệt độ T thu được bằng cách lấy tích phân hệ thức :

$$d\mu(T, p) = V_m^*.dp = RT.\frac{dp}{p}$$

giữa áp suất p của khí và áp suất so sánh $p^o = 1,0$ bar ở nhiệt độ không đổi T(*) :

$$\mu(T, p) - \mu(T, p^o) = \int_{p^o}^{p} d\mu(T, \not p) = \int_{p^o}^{p} V_m^*.d\not p = RT.\int_{p^o}^{p} \frac{d\not p}{\not p}$$

tức là : $$\mu(T, p) = \mu(T, p^o) + RT.\ln\frac{p}{p^o}.$$

(*) chữ $\not p$ ở đây chỉ biểu thị áp suất biến thiên để phân biệt với biến số và cận của tích phân là p.

Khi ký hiệu $\mu^o(T)$ là **hóa thế chuẩn của khí lí tưởng nguyên chất** (**), nghĩa là dưới áp suất $p^o = 1,0$ bar và ở nhiệt độ T, μ(T, p) được viết là :

(**) Trong một số cách phát biểu, hóa thế chuẩn của mọi đơn chất ở trạng thái quy chiếu theo quy ước là bằng không ở 298K. Quy ước này lẫn lộn hóa thế với entanpi tự do là điều hết sức không nên ; chúng tôi sẽ trở lại điểm này ở đoạn 5.3.3. của chương 2.

$$\mu(T, p) = \mu^o(T) + RT.\ln\frac{p}{p^o} \quad (1.48)$$

Tỉ số không có thứ nguyên $\frac{p}{p^o}$ gọi là *hoạt độ a* của khí lí tưởng được xem xét :

$$\mu(T, p) = \mu^o(T) + RT.\ln a \quad (1.49)$$

4.6.2. Hóa thế của một khí lí tưởng trong một hỗn hợp

Hóa thế $\mu_i(T, p_i)$ của một cấu tử khí B_i, trong một hỗn hợp các khí lí tưởng ở nhiệt độ T dưới áp suất toàn phần p, được viết là :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln\frac{p_i}{p^o} \quad (1.50)$$

trong đó p_i là áp suất riêng phần của khí B_i trong hỗn hợp và $\mu_i^o(T)$ là hóa thế chuẩn ở nhiệt độ T.

Khi kí hiệu $a_i = \frac{p_i}{p^o}$, hoạt áp của khí B_i trong hỗn hợp, biểu thức **(1.50)** được viết lại :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln a_i \quad (1.51)$$

Trong một hỗn hợp các khí lí tưởng : $p_i = x_i.p$, trong đó x_i là phần mol của cấu tử B_i trong hỗn hợp khí. Biểu thức **(1.50)** cũng có thể viết :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln\frac{p}{p^o} + RT\ln x_i$$

tức là : $$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^*(T, p) + RT.\ln x_i \quad (1.52)$$

$\mu_i^*(T, p)$ là phần hóa thế của cấu tử B_i nguyên chất dưới áp suất p ở nhiệt độ T.

Áp dụng 1

Một bình đoạn nhiệt được tách thành hai ngăn bằng nhau ; ngăn thứ nhất chứa 2,0 mol hiđro (sau đây kí hiệu là 1) dưới áp suất 3,0 bar ở 25^oC và ngăn thứ hai 3,0 mol agon (sau đây kí hiệu là 2) dưới 4,5 bar ở 25^oC, hai khí này được giả định là lí tưởng. Người ta nhấc vách ngăn : hai khí trộn lẫn vào nhau không phản ứng.

1) *Nhiệt độ cuối là bao nhiêu ?*

2) *Với hàm trạng thái X, ta gọi hiệu số dưới đây là* ***đại lượng hỗn hợp*** *:*

$$\Delta_{\text{hỗn hợp}} X = X_{\text{sau khi trộn}} - X_{\text{trước khi trộn}}$$

Xác định $\Delta_{hh} H$, $\Delta_{hh} G$, $\Delta_{hh} S$. Kết luận.

1) Hai khí được coi là các khí lí tưởng, ban đầu ở cùng nhiệt độ và không đổi, do đó $\theta_{\text{cuối}} = 25°C$.

2) • Entanpi của các khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và nhiệt độ này không đổi, entanpi của hỗn hợp bằng không : $\Delta_{\text{hỗn hợp}} H = 0$

• Để biểu đạt $\Delta_{h\ hợp} G$, chúng ta biểu diễn :

$G_{đầu} = G_{\text{trước khi trộn}}$ và $G_{cuối} = G_{\text{sau khi trộn}}$ sử dụng các hệ thức **(1.38)** và **(1.50)** :

$$G_{đầu} = n_1 . \mu_{1đầu} + n_2 . \mu_{2đầu}$$

tức là : $$G_{đầu} = n_1 . \left(\mu_1^o + RT.\ln\left(\frac{p_1}{p^o}\right)_{đầu} \right) + n_2 . \left(\mu_2^o + RT.\ln\left(\frac{p_2}{p^o}\right)_{đầu} \right)$$

$$G_{cuối} = n_1 . \mu_{1cuối} + n_2 . \mu_{2cuối}$$

tức là : $$G_{cuối} = n_1 . \left(\mu_1^o + RT.\ln\left(\frac{p_1}{p^o}\right)_{cuối} \right) + n_2 . \left(\mu_2^o + RT.\ln\left(\frac{p_2}{p^o}\right)_{cuối} \right)$$

Theo định nghĩa : $\Delta_{hh} G = G_{cuối} - G_{đầu}$

từ đó :

$$\Delta_{hh} G = \left(n_1 .RT.\ln\left(\frac{p_1}{p^o}\right)_{cuối} + n_2 .RT.\ln\left(\frac{p_2}{p^o}\right)_{cuối} \right) - \left(n_1 .RT.\ln\left(\frac{p_1}{p^o}\right)_{đầu} + n_2 .RT.\ln\left(\frac{p_2}{p^o}\right)_{đầu} \right)$$

tức là :

$$\Delta_{hh} G = n_1 .RT.\ln\frac{(P_1)cuối}{(p_1)đầu} + n_2 .RT.\ln\frac{(p_2)cuối}{(p_2)đầu}$$

Thể tích cuối gấp đôi thể tích của mỗi ngăn :

$(p_1)cuối = (p_1)đầu/2$ và $(p_2)cuối = (p_2)đầu/2$

từ đó : $\Delta_{hh} G = -(n_1 + n_2).RT.\ln 2 = -8,59 kJ$

Do định nghĩa : $\Delta_{hh} S = S_{cuối} - S_{đầu}$

Theo hệ thức **(1.18)** :

$$S_{cuối} = -\left(\frac{\partial G_{cuối}}{\partial T}\right)_p \quad \text{và} \quad S_{đầu} = -\left(\frac{\partial G_{đầu}}{\partial T}\right)_p$$

từ đó : $$\Delta_{hh} S = -\left(\frac{\partial (G_{cuối} - G_{đầu})}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_{hh} S = -\frac{\partial \Delta_{hh} G}{\partial T}$$

tức là : $\Delta_{hh} S = (n_1 + n_2).R.\ln 2 = 28,8 \quad J.K^{-1}$

$\Delta_{hh} S$ dương, và biến đổi nghiên cứu là không thuận nghịch (ở đây $(\Delta_{hh} S) = (\Delta S)_i$) và hệ cô lập. Ngoài ra ta còn nhận thấy :

$$\Delta_{hh} H = \Delta_{hh} G + T.\Delta_{hh} S = 0$$

► **Luyện tập : Bài tập 5.**

4.7. Biểu thức hóa thế của một chất rắn hoặc một chất lỏng nguyên chất

Tương tự với các khí, ta sẽ viết cho mọi chất nguyên chất ngưng tụ :

$$\mu(T, p) = \mu^o(T) + RT.\ln a \qquad \textbf{(1.53)}$$

khi kí hiệu $\mu^o(T)$ là **hóa thế chuẩn** của chất ngưng tụ nguyên chất dưới áp suất $p^o = 1,0$ bar ở nhiệt độ T, và **a, hoạt độ** của nó ở nhiệt độ này dưới áp suất p. Ta đánh giá số hạng RT.lna ; với mọi chất nguyên chất (xem **1.46**):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m^*(T, p)$$

tức là : $$\mu(T, p) = \mu^o(T) + \int_{p^o}^{p} V_m^* . dp \qquad \textbf{(1.54)}$$

Đồng nhất các hệ thức **(1.53)** và **(1.54)**, ta có:

$$RT.\ln a = \int_{p^o}^{p} V_m^* . dp \qquad \textbf{(1.55)}$$

Với một pha ngưng tụ, thể tích mol biến đổi ít theo áp suất, từ đó:

$$RT.\ln a \approx V_m^*.\int_{p^0}^{p} dp \approx V_m^*(p - p^0) \qquad \textbf{(1.56)}$$

Ta tính RT.lna cho nước thể lỏng ở 25^oC với :

$V_m = 18cm^3.mol^{-1} = 18.10^{-6}m^3.mol^{-1}$ và $p = 11\,bar = 11.10^5\,Pa$

$$RT.\ln a = V_m(p - p^o) \approx 18.10^{-6}.10.10^5 = 18\ J.mol^{-1}$$

Số hạng này thường được bỏ qua.

Kết quả chung là:

Với một chất nguyên chất ngưng tụ, hóa thế ở nhiệt độ T, dưới áp suất p, thường có thể đồng nhất với hóa thế chuẩn ở cùng nhiệt độ:

$$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT.\ln a = \mu^0(T) + \int_{p^0}^{p} V_m(T,p).dp \approx \mu^0(T) \qquad \textbf{(1.57)}$$

Hoạt độ a của một chất nguyên chất có trong pha của nó luôn luôn bằng 1,0.

4.8. Biểu thức hóa thế của một cấu tử trong một hỗn hợp rắn hoặc lỏng lí tưởng

Đối với các chất rắn và các chất lỏng, một hỗn hợp lí tưởng so với hỗn hợp thực giống như khí lí tưởng so với khí thực: đó là một mô hình tương ứng với trường hợp giới hạn. Định nghĩa hỗn hợp lí tưởng xuất phát từ sự tương tự này (*xem* **1.52**).

Một hỗn hợp là lí tưởng nếu với mọi cấu tử B_i, hóa thế $\mu_i(T,p)$, dưới áp suất *p*, ở nhiệt độ *T* liên hệ với phần mol x_i và hóa thế của cấu tử B_i nguyên chất $\mu_i^*(T,p)$ được lấy trong cùng điều kiện bởi hệ thức :

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^*(T,p) + RT.\ln x_i \qquad \textbf{(1.58)}$$

Xác định giá trị của $\mu_i^*(T,p)$; theo hệ thức (**1.46**):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_{m,i}^*$$

do đó:
$$\mu_i^*(T,p) = \mu_i^o(T) + \int_{p^o}^{p} V_{m,i}^*.dp$$

Với một chất lỏng hoặc một chất rắn, $\int_{p^o}^{p} V_{m,i}^*.dp$ thường là rất nhỏ so với $\mu_i^0(T)$; vì vậy chúng ta cũng có thể chấp nhận:

$$\mu_i^*(T,p) \approx \mu_i^o(T)$$

Vậy là ta sẽ giữ lại biểu thức thường dùng:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^o(T) + RT.\ln x_i \qquad \textbf{(1.59)}$$

Nếu coi $a_i = x_i$ là hoạt độ của cấu tử B_i, biểu thức (**1.58**) viết lại :

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^o(T) + RT.\ln a_i \qquad \textbf{(1.60)}$$

Một số hỗn hợp lỏng xử sự theo cách gần như lí tưởng; đặc biệt là trường hợp khi tương tác giữa các phân tử yếu hoặc có tính chất rất gần nhau (các hỗn hợp benzen - toluen, hexan - heptan...).

4.9. Biểu thức hóa thế của một cấu tử chất tan của một dung dịch loãng lí tưởng

Ta thừa nhận rằng một **dung dịch loãng là lí tưởng, nếu tương tác giữa các chất tan khác nhau có thể bỏ qua.**

Như với các hệ đã nghiên cứu, ta biểu thị hóa thế của chất tan B_i bằng một hệ thức có dạng:

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^o(T) + RT.\ln a_i$$

Các giá trị nhận bởi thế chuẩn $\mu_i^o(T)$ và hoạt độ a_i phụ thuộc vào các biến số được sử dụng để mô tả dung dịch; ta chỉ quan tâm đến nồng độ mol c_i của cấu tử B_i.

Với một chất tan trong một dung dịch loãng lí tưởng, khi sử dụng nồng độ mol c_i như là biến số nghiên cứu :

• hoạt độ a_i được viết : $a_i = \dfrac{c_i}{c^o}$ với c_i được biểu thị bằng mol.l^{-1} và $c_o = 1{,}0$ mol.l^{-1} ;

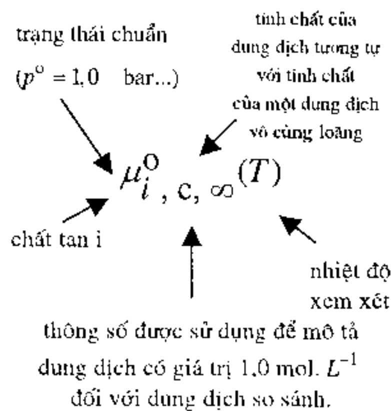
• hóa thế chuẩn của chất tan là hóa thế của chất tan này khi nó xử sự như dung dịch vô cùng loãng và $c_i = c^o = 1{,}0$ mol. L^{-1}.

Chắc chắn một dung dịch so sánh như thế là giả định.

Để nhắc lại điều kiện kép này, hóa thế chuẩn của chất tan B_i đôi khi được ghi là $\mu_{i,\infty}^o(T)$ (*tư liệu 12*). Trong những điều kiện này :

$$\mu_i(T,p) = \mu_{i,c,\infty}^o(T) + RT.\ln\frac{c_i}{c^o} \qquad \textbf{(1.61)}$$

<u>Chú ý :</u> Khi các hệ nghiên cứu không có tính chất lí tưởng, các biểu thức của hoạt độ a_i, và do đó các hóa thế sẽ phức tạp hơn ; điều được minh họa qua pH của dung dịch (tư liệu 13).



Tư liệu 12. *Ý nghĩa của cách viết $\mu^o_{i,c,\infty}(T)$ đối với một chất tan vô cùng loãng trong một dung dịch lí tưởng.*

$[H_3O^+]$ (mol. L^{-1})	$-\log([H_3O^+]/c^o)$	pH đo được
$1{,}0.10^{-4}$	4,00	4.01
$1{,}0.10^{-3}$	3,00	3.02
$1{,}0.10^{-2}$	2,00	2,04
$5{,}0.10^{-2}$	1,30	1,37
0,10	1,00	1.13
1.0	0,00	0.17

Tư liệu 13. *pH của các dung dịch monoaxit mạnh ở các nồng độ khác nhau. Với một dung dịch nước pha loãng : pH của dung dịch là pH ≈ – log ($[H_3O^+]/c^o$) với c^o = 1,0 mol. l^{-1}. Ngược lại, với một dung dịch axit đặc, giá trị đo được khác với giá trị tính khi áp dụng công thức này. Độ pH của một dung dịch phụ thuộc vào hoạt độ của các ion H_3O^+ trong dung dịch:*

$$pH = -\log a(H_3O^+)$$

$$= -\log\left(\gamma(H_3O^+).\frac{[H_3O^+]}{c^o}\right)$$

Với các dung dịch đặc, hệ số hoạt độ $\gamma(H_3O^+)$ không bằng đơn vị, nhưng tiến tới 1 khi nồng độ tiến tới 0, tức là khi các dung dịch axit được pha loãng.

4.10. Cân bằng của một chất nguyên chất giữa hai pha

Ta xét một hệ kín tạo thành bởi n mol một chất tinh khiết B, nằm cân bằng giữa pha α và β



$$B(\alpha) \rightleftharpoons B(\beta)$$

Vi phân của entanpi tự do dG là (*xem* **1.29**):

$$dG = -S.dT + V.dp + \mu(\alpha).dn(\alpha) + \mu(\beta).dn(\beta)$$

Ta xét một biến đổi nguyên tố, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, trong quá trình đó $n(\alpha)$ biến đổi một lượng là $dn(\alpha)$ và $n(\beta)$ là $dn(\beta)$:

$$dG = \mu(\alpha).dn(\alpha) + \mu(\beta).dn(\beta) \qquad \textbf{(1.62)}$$

Mặt khác, hệ là kín:

$$dn = dn(\beta) + dn(\alpha) = 0$$

Vì thế biểu thức **(1.58)** là :

$$dG = -\mu(\alpha).dn(\beta) + \mu(\beta).dn(\beta) = [\mu(\beta) - \mu(\alpha)].dn(\beta)$$

Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, tiêu chuẩn tiến triển của hệ là (*xem* **1.25**) $dG_{T,p} \le 0$:

• $dG = 0$, nếu biến đổi thuận nghịch, nghĩa là hệ ở trạng thái cân bằng. Điều này có nghĩa là với mọi giá trị của $dn(\beta)$:

$$\mu(\beta) = \mu(\alpha)$$

Kết quả này được tổng quát là:

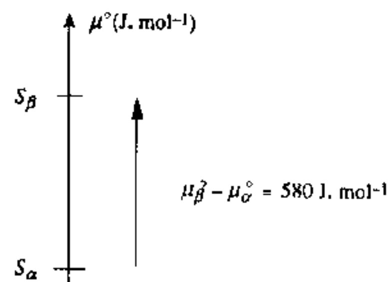
Điều kiện cân bằng của một chất nguyên chất có mặt trong những pha khác nhau là sự cân bằng của hóa thế trong các pha đó :

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \ldots \qquad (1.63)$$

$dG_{T,p} < 0$, nếu biến đổi là tự nhiên; hệ lúc đó nằm ngoài cân bằng. Thí dụ giả định rằng, $\mu(\beta) < \mu(\alpha)$, tức là $\mu(\beta) - \mu(\alpha) < 0$, khi đó $(\mu(\beta) - \mu(\alpha)).dn(\beta) < 0$ dẫn đến $dn(\beta) > 0$: cấu tử B chuyển một cách tự nhiên từ pha α sang pha β cho tới khi hai hóa thế bằng nhau hoặc điều kiện cân bằng biến mất hoàn toàn nếu ngược lại.

Ngược lại, nếu $\mu(\beta) > \mu(\alpha)$, cấu tử B chuyển một cách tự nhiên từ pha β sang pha α cho tới khi hai hóa thế bằng nhau hoặc điều kiện cân bằng biến mất hoàn toàn nếu ngược lại. Các kết quả này là tổng quát (*tư liệu 14*) :

Khi một chất nguyên chất có thể tồn tại ở nhiều pha, nó chuyển một cách tự nhiên tới pha có hóa thế thấp nhất.



Tư liệu 14. *Ở 25°C, dưới áp suất 1,0 bar, lưu huỳnh tà phương S_α có hóa thế thấp hơn hóa thế của lưu huỳnh đơn tà S_β ; như vậy* S_α *là dạng ổn định trong những điều kiện này.*

Áp dụng 2

Ở 298K các hóa thế chuẩn của cacbon graphit và của cacbon kim cương khác nhau là $\mu^0(D) - \mu^0(G) = 2850 J.mol^{-1}$.

Thể tích mol của cacbon graphit là $V_m(G) = 5{,}21 cm^3.mol^{-1}$ và của cacbon kim cương là $V_m(D) = 3{,}38 cm^3.mol^{-1}$.

1) *Ở dạng thù hình nào thì cacbon bền ở 25°C?*

2) *Phải tác động một áp suất tối thiểu là bao nhiêu lên một mẫu ở dạng bền nhất, để biến nó sang dạng khác ở 25°C ?*

Người ta giả định các thể tích mol là không thay đổi với áp suất.

1) Dạng thù hình bền là dạng có hóa thế thấp nhất (*xem* §4.10), ở đây là graphit.

2) Áp suất tối thiểu để tác động tương ứng với áp suất p_e cần để đạt được cân bằng giữa hai dạng ở 25°C. Ta viết dμ cho từng dạng khác nhau (xem 1.47):

$$d\mu(G) = -S_m(G).dT + V_m(G).dp$$

$$d\mu(D) = -S_m(D)dT + V_m(D).dp$$

tức là ở nhiệt độ không đổi :

$$d\mu(G) = V_m(G).dp \text{ và } d\mu(D) = V_m(D).dp$$

Trừ từng vế của hai đẳng thức này với nhau và lấy tích phân :

$$\int_{p^0}^{p_e} d(\mu(G) - \mu(D)) = \int_{p^0}^{p_e} (V_m(G) - V_m(D)).dp$$

tức là : $(\mu(G) - \mu(D))_e - (\mu^0(G) - \mu^0(D))$

$$= (V_m(G) - V_m(D)).(p_e - p^0)$$

Ở cân bằng : $(\mu(G) - \mu(D))_e = 0$, từ đó :

$$p_e = p^0 - \frac{\mu^0(G) - \mu^0(D)}{V_m(G) - V_m(D)}$$

từ đó : $p_e = 1{,}0.10^5 + \dfrac{2850}{(5{,}21 - 3{,}38).10^{-6}}$

$$\approx 1{,}56.10^9 Pa \approx 15{,}6 \text{ kbar}$$

Trong thực tế, chính là bằng cách nén graphit giữa 50 và 100 kbar ở 2000°C, khi có mặt của sắt, crom, hay niken làm chất xúc tác người ta đã sản xuất được kim cương nhân tạo ở quy mô công nghiệp.

▶ **Luyện tập : Bài tập 6, 7, 8, 10, 12 và 13.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ ENTROPI

Với mọi hệ Σ, có thể gán một hàm trạng thái gọi là entropi, kí hiệu là S, đối với một chuyển hóa nguyên tố :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i$$

trong đó, với một hệ kín, $\delta S_e = \delta Q/T$ biểu diễn biến thiên entropi do kết quả của sự trao đổi nhiệt với bên ngoài và δS_i thể hiện sự sinh ra của entropi. δS_i là tương đối với một chuyển hóa thực, do đó là không thuận nghịch và bằng không đối với một chuyển hóa thuận nghịch. Entropi của tất cả các chất tinh khiết kết tinh hoàn chỉnh là bằng không ở nhiệt độ 0 K.

■ ENTANPI TỰ DO

Entanpi tự do, hay là hàm Gibbs G, được xác định bởi G = H - T.S; đó là một hàm trạng thái và vi phân của nó là hoàn chỉnh.

Đối với một hệ thành phần cố định:

$$dG = V.dp - S.dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ và } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{(Hệ thức Gibbs - Helmholtz)}$$

* Trong chuyển hóa đẳng áp và đẳng nhiệt, entanpi tự do của một hệ chỉ trao đổi với bên ngoài nhiệt và công do áp lực chỉ có thể giảm hoặc giữ nguyên không đổi nếu chuyển hóa là thuận nghịch.

$dG_{T,p} < 0$ tương ứng với tiến triển tự nhiên của hệ;

$dG_{T,p} = 0$ là điều kiện cân bằng của hệ; tiến triển ngừng khi G là cực tiểu.

■ HÓA THẾ

* Hóa thế của một cấu tử B_i được xác định bởi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

* Đối với một hệ: $$G(T,p,n_1,n_2,...,n_i,...) = \sum_i n_i.\mu_i(T,p,x_i)$$

và $$dG = V.dp - S.dT + \sum_i \mu_i.dn_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_{m,i} \text{ và } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S_{m,i}$$

* Hệ thức Gibbs - Duhem ở nhiệt độ và áp suất không đổi :

$$\sum_i n_i\, d\mu_i = 0$$

* Với một chất nguyên chất: $d\mu = V_m.dp - S_m.dT$

* Cân bằng của một chất nguyên chất :

- Khi một chất nguyên chất nằm cân bằng trong nhiều pha $(\alpha, \beta, \gamma, ...)$, thì mọi hóa thế đều bằng nhau:

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \mu(\gamma) = ...$$

- Khi một chất nguyên chất có thể tồn tại dưới nhiều pha, nó sẽ được chuyển một cách tự nhiên tới pha có hóa thế thấp nhất ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

* Biểu thức của hóa thế:

Biểu thức chung:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT.\ln a_i$$

hóa thế

hóa thế chuẩn tức là 1,0 bar, T và trong các điều kiện riêng theo trạng thái vật lí của cấu tử

hoạt độ hóa học của cấu tử B_i trong hệ được xem xét

Các biểu thức riêng theo bản chất của hệ :

cấu tử	biểu thức hóa thế	trạng thái chuẩn quy chiếu
khí lí tưởng nguyên chất	$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT.\ln\frac{p}{p^0}$	khí lí tưởng nguyên chất p^o = 1,0 bar ở T
cấu tử khí B_i trong một hỗn hợp các khí lí tưởng	$\mu_i(T,p_i) = \mu_i^o(T) + RT.\ln\frac{p_i}{p^o}$	khí lí tưởng nguyên chất p^o = 1,0 bar ở T
chất rắn hoặc lỏng nguyên chất	$\mu(T,p) = \mu^0(T) + RT.\ln a$ $\mu(T,p) = \mu^o(T) + \int_{p^o}^{p} V_m.dp$ tức là : $\mu(T,p) \approx \mu^0(T)$	chất ngưng tụ nguyên chất p^o = 1,0 bar ở T
cấu tử B_i của một hỗn hợp rắn hoặc lỏng lí tưởng	$\mu_i(T,p) = \mu_i^o(T) + RT.\ln x_i$	chất nguyên chất p^o = 1,0 bar ở T trong trạng thái vật lí của hỗn hợp
chất tan B_i loãng trong dung dịch lí tưởng	$\mu_i(T,p) = \mu_{i,c,\infty}^o(T) + RT.\ln\frac{c_i}{c_i^0}$	cấu tử B_i ; p^o = 1,0 bar ở T, B_i xử sự như trong dung dịch vô cùng loãng và $c_i = c^0$ = 1,0mol.l^{-1}. Trạng thái chuẩn này là giả định

BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Các hệ một pha hoặc nhiều pha

1) Độ tan của butan-1-ol trong nước ở 25^oC là 9,1 ml trong 100 ml. Ở 25^oC, khối lượng riêng của butan-1-ol là $0{,}810 g.cm^{-3}$.

Ta có thu được một hệ một pha không, nếu ở 25^oC hoà tan trong 100 ml nước:

a) 0,20 mol butan-1-ol? b) 6,72g butan-1-ol?

2) Độ tan của natri clorua trong 100 ml nước là 35,70g ở 25^oC và 39,12g ở 100^oC. Ta có thu được một hệ đồng nhất không nếu ta hoà tan 1,60 mol natri clorua rắn trong 250 ml nước:

a) ở 25^oC? b) ở 100^oC?

2 Phần mol và phần khối lượng

Coi không khí là được tạo bởi oxi và nitơ, hãy xác định tỉ lệ mol và khối lượng của hai khí này trong không khí ở 0^oC dưới 101,3kPa. Ở 0^oC, dưới 101,3kPa, khối lượng riêng của không khí bằng $1{,}29 g.l^{-1}$.

3 Các entropi chuẩn

1) Tính entropi mol chuẩn của metanol lỏng ở 45^oC.

2) Tính entropi mol chuẩn của metanol khí ở 100^oC.

Số liệu: Với metanol lỏng, ở 298K:

$S^o = 127{,}0 J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C^o_{p\ell} = 81{,}6 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\theta^o_s = 65^oC$; $\Delta_s H^o = 38{,}0 kJ.mol^{-1}$.

Với metanol khí: $C^o_{p_k} = 45{,}2 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

4 Thể tích mol riêng phần

Khi thêm một mol nước vào một thể tích lớn của hỗn hợp nước-metanol có tỉ lệ mol metanol $x_1 = 0{,}40$, thể tích tăng là 17,35 ml; khi cho thêm một mol metanol vào cùng hỗn hợp, thể tích tăng là 39,0 ml:

1) Tính thể tích hỗn hợp thu được bằng cách trộn 128g metanol với 108g nước.

2) Xác định biến thiên thể tích do sự trộn lẫn :

Số liệu : khối lượng riêng: $\rho(nước) = 1{,}0 g.cm^{-3}$.

$\rho(metanol) = 0{,}79 g.cm^{-3}$.

5 Hỗn hợp khí

Một bình đoạn nhiệt được chia thành hai ngăn bằng nhau. Ngăn thứ nhất chứa 5 mol nitơ (đánh số 1) dưới áp suất 2,5 bar ở 25^oC và ngăn thứ hai chứa 6 mol agon (đánh số 2), dưới áp suất 3,0 bar ở 25^oC, hai khí này được giả định là lí tưởng. Khi nhấc ngăn lên: hai khí trộn lẫn với nhau nhưng không phản ứng.

1) Nhiệt độ cuối là bao nhiêu?

2) Tính hóa thế trước và sau khi trộn lẫn đối với mỗi khí.

3) Với hàm trạng thái X, ta gọi đại lượng trộn lẫn là hiệu số: $\Delta_{hh}X = X_{sau\ khi\ trộn} - X_{trước\ khi\ trộn}$.

Hãy xác định $\Delta_{hh}H$, $\Delta_{hh}G$, $\Delta_{hh}S$. Kết luận.

6 Hóa thế chuẩn và nhiệt độ

1) Nhắc lại hệ thức ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hóa thế của một chất.

2) Biểu thị $(\mu^0(T) - \mu^0(298))$ của etanol lỏng theo nhiệt độ T, thừa nhận rằng nhiệt dung của etanol lỏng là độc lập với nhiệt độ.

3) Áp dụng bằng số đối với $\theta = 50^oC$.

Các số liệu: Với etanol lỏng :

$S^o(298K) = 161 J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C^o_p = 111 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

7 Hóa thế và áp suất

1) Nhắc lại hệ thức về ảnh hưởng của áp suất đối với hóa thế của một chất.

2) Biểu thị $\mu(298,p) - \mu^o(298)$ của xiclohexan lỏng ở 298K theo áp suất p, thừa nhận là thể tích mol của xiclohexan lỏng không phụ thuộc vào áp suất.

3) Ứng dụng bằng số cho $p = 50{,}0$ bar. Kết luận.

Số liệu: với xiclohexan lỏng ở 298K: khối lượng riêng (giả định là không phụ thuộc vào áp suất) $\rho = 0{,}655 g.cm^{-3}$.

8 Các dạng thù hình của lưu huỳnh

Lưu huỳnh tồn tại ở trạng thái rắn dưới các dạng thù hình α và β: nhiệt độ chuyển pha là $95{,}5^oC$ dưới một bar. Trong các điều kiện nhiệt độ và áp suất đó, hiệu số

entropi mol $S(S_\beta) - S(S_\alpha) = 7,87 J.K^{-1}.mol^{-1}$ và hiệu số thể tích mol $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8 cm^3.mol^{-1}$; hai hiệu số này sẽ được giả định là không phụ thuộc vào T.

1) Tính biểu thức của $d\mu$ theo p và T của chất nguyên chất.

2) Xác định dạng thù hình ổn định ở 25^oC.

3) Tính độ tăng của nhiệt độ chuyển pha khi áp suất tăng 10 bar.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

9 * Entropi chuẩn của benzen khí

1.a) Nhắc lại biểu thức vi phân dH cho một biến đổi cơ bản thuận nghịch, trong quá trình đó công là của lực áp suất.

b) Từ đó suy ra cho một mol khí lí tưởng, biểu thức dS theo các biến số p và T.

2) Tính entropi chuẩn của benzen khí ở 25^oC, bỏ qua các biến thiên của entropi đi kèm với các thay đổi của áp suất của các pha ngưng tụ và coi benzen như một khí lí tưởng.

Số liệu : Với benzen B :

$T_{nc}(B) = 278,5K$; $\Delta_{nc}H^o(B) = 9865 J.mol^{-1}$;

$S^o(B)(kt) = 128,74 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ở 278,5K ;

$C_p(B)(l) = 133,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$,

$\Delta_{hơi}H(B) = 33,86 kJ.mol^{-1}$, *dưới* $p(bh)(B) = 0,127$ bar ở 298K.

10 Hỗn hợp lí tưởng của các chất lỏng

Một hỗn hợp toluen và benzen có thể được coi là lí tưởng. Ta xem xét dung dịch thu được khi trộn 234g benzen và 184g toluen ở 25^oC. Ta bỏ qua lượng hiđrocacbon nằm cân bằng với chất lỏng dưới dạng hơi và thừa nhận là nhiệt độ giữ không đổi.

1) Biểu diễn hóa thế của benzen và của toluen nguyên chất và trong hỗn hợp dưới 1,0 bar.

2) Với một hàm trạng thái X, gọi là *đại lượng trộn lẫn* là hiệu số $\Delta_{hh}X = X_{\text{sau khi trộn}} - X_{\text{trước khi trộn}}$. Xác định $\Delta_{hh}G$, $\Delta_{hh}S$ và $\Delta_{hh}H$ khi hỗn hợp của hiđrocacbon này ở 25^oC dưới áp suất 1,0 bar. Kết luận.

11 * Điều chế rượu vodka

Có $V_o = 1,00 l$ rượu ngũ cốc là hỗn hợp nước và etanol hàm lượng 96% etanol. Muốn pha rượu vodka có hàm lượng etanol là 56% khối lượng.

1) Tính thể tích V của nước cần thêm vào.

2) Xác định thể tích V' của vodka thu được.

Số liệu : thể tích mol riêng phần của nước : trong rượu ngũ cốc : 14,6 ml, *trong vodka :* 17,11ml.

Thể tích mol riêng phần của etanol : trong rượu ngũ cốc : 58,01ml ; trong vodka : 56,58ml.

12 * Cân bằng lỏng - hơi của nước

1) Viết các biểu thức của hóa thế của nước thể hơi và nước thể lỏng ở nhiệt độ T và áp suất p.

2) Xác định áp suất của hơi nước tại cân bằng với nước ở 25^oC :

a) bỏ qua ảnh hưởng của áp suất đối với hóa thế của nước ;

b) không bỏ qua ảnh hưởng đó.

Số liệu :

Ở 25^oC, $\mu^o(H_2O)(l) - \mu^o(H_2O)(h) = -8,57 kJ.mol^{-1}$.

13 Cân bằng lỏng – hơi của brom

Ở 25^oC brom ở cân bằng hai pha lỏng và hơi.

1) Xác định áp suất của khí ở cân bằng :

a) bỏ qua ảnh hưởng của áp suất lên hóa thế của brom lỏng ;

b) không bỏ qua ảnh hưởng đó.

2) Xác định nhiệt độ sôi của brom dưới áp suất 1bar :

a) sử dụng các entanpi và các entropi mol của brom lỏng và của brom khí và giả định rằng $\Delta H_m^0(k \to l)$ và $\Delta S_m^0(k \to l)$ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

b) sử dụng các biểu thức hóa thế của brom lỏng và brom khí theo nhiệt độ, không làm phép tính gần đúng. Kết luận.

Giả định rằng hơi như một khí lí tưởng.

Số liệu:

Ở 25^oC : $\mu^o(Br_2,l) - \mu^o(Br_2,k) = -2986 J.mol^{-1}$;

$V_m(Br_2,l) = 52,4 cm^3.mol^{-1}$; $S^o(Br_2,l) = 152,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$; $S^o(Br_2,k) = 245,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$C_p^o(Br_2,l) = 71,6 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$C_p^o(Br_2,k) = 37,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

14 *. Hệ thức Clapeyron

Ta xét một chất B ở cân bằng hai pha α và β. Giả sử với S_α, S_β, V_α và V_β là các entropi và các thể tích mol của B trong các pha tương ứng.

1) Với chất nguyên chất, cho biểu thức của dμ theo p và theo T.

2) Ở cân bằng, hệ thức nào liên hệ μ(α) và μ(β) dưới áp suất p và ở nhiệt độ T ?

3) Áp đặt một biến thiên dT của nhiệt độ T : hệ tiến triển sang một trạng thái cân bằng mới, cũng là hai pha, áp suất của cân bằng lúc đó là $p + dp$. Trong quá trình biến đổi này, hóa thế thay đổi từ dμ(α) và dμ(β).

a) Hệ thức nào liên hệ dμ(α) và dμ(β) ?

b) Từ đó rút ra biểu thức của dp/dT theo S_α , S_β , V_α và V_β .

4) Ta quan tâm đến sự sôi của nước và kí hiệu $\Delta_{hơi}H^0(T)$ là entanpi bay hơi của nước ở nhiệt độ $T_{hơi}$.

a) Viết lại biểu thức dp/dT với sự hỗ trợ của $\Delta_{hơi}H^0(T)$ và $T_{hơi}$.

b)Với nước, $\Delta_{hơi}H^0(T) = (59800 - 52.T_{hơi})$ J. mol^{-1} . Bỏ qua thể tích mol của nước với hơi và coi hơi nước như một khí lí tưởng, thiết lập biểu thức của $T_{hơi}$ theo $p_{hơi}$.

c) Từ đó suy ra nhiệt độ sôi của nước ở độ cao 2500m nơi có áp suất 0,75 bar.

15** Sự phân bố của một chất tan giữa hai dung môi

Ở nhiệt độ T ta xét một chất tan A trong dung dịch hai chất lỏng không trộn lẫn, được kí hiệu bởi các chỉ số e và b. Ta thừa nhận là chất tan A tạo thành với từng dung môi này một dung dịch loãng lí tưởng.

1) Thiết lập hệ thức liên hệ các hóa thế của chất tan ở trong mỗi dung dịch, khi tập hợp là ở cân bằng.

2) Viết các biểu thức hóa thế của chất tan này theo nồng độ của $C(A)_e$ hoặc $C(A)_b$ trong từng dung dịch .

3) Hãy chỉ ra rằng khi đó $C(A)_b / C(A)_e = k$, ở đây k là một hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

4) Phenol A = C_6H_5OH có thể hòa tan một phần trong nước (n) và trong benzen (b), nước và benzen không trộn lẫn. Ta lắc phenol trong một hỗn hợp nước - benzen và xác định nồng độ của phenol trong mỗi dung dịch, một thí nghiệm đã cho các kết quả sau : $C(A)_b$ = 0,0705 mol. l^{-1} và $C(A)_n$ = 0,1013 mol. l^{-1} .

a) Xác định k.

b) Từ đó suy ra $\mu^o_{c,\infty}(A)_e - \mu^o_{c,\infty}(A)_b$ ở 298K.

16** Xác định đại lượng mol riêng phần : phương pháp tiếp tuyến

Cho một hệ chứa k các cấu tử khác nhau và giả sử n_i là số mol của cấu tử B_i trong hệ. Ta hãy xem xét một đại lượng quảng tính X hàm của T, p và n_i , và đặc trưng của hệ này.

1) Nhắc lại định nghĩa đại lượng mol riêng phần $X_{m,i}$.

2) Trình bày dX theo T, p và n_i .

3) Tìm lại hệ thức $X = \sum_i n_i . X_{m,i}$; từ đó suy ra rằng ở T và p không đổi, $dX = \sum_i X_{m,i}.dn_i$.

4) Với một mol của hỗn hợp, người ta định nghĩa X_{mol} bằng hệ thức : $X_{mol} = X / (\sum_i n_i)$; biểu diễn X_{mol} theo $X_{m,i}$ và phần mol z_i của cấu tử B_i .

5) Bây giờ ta xét một hỗn hợp hai thành phần có cấu tử B_1 và B_2 . Biểu diễn dX_{mol} / dz_1 chỉ theo $X_{m,1}$ và $X_{m,2}$. Chứng minh rằng, khi vẽ các tiếp tuyến trên đồ thị $X_{mol} = f(z_1)$, ta có thể tìm được $X_{m,1}$ và $X_{m,2}$ với bất kì giá trị nào của z_1 .

6) Bảng dưới đây cho khối lượng riêng của các hỗn hợp axit nitric - nước chứa một khối lượng m axit nitric trong 100g dung dịch.

khối lượng riêng (g. cm^{-3})	1,00	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35
m(HNO_3) tính bằng g trong 100g dung dịch	0	25,48	32,94	40,58	48,42	56,59

khối lượng riêng (g. cm^{-3})	1,40	1,45	1,47	1,49	1,50	1,51
m(HNO_3) tính bằng g trong 100g dung dịch	66,97	79,43	85,50	93,49	96,73	100

a) Từ các giá trị này, vẽ đồ thị $V_{mol} = f(z(HNO_3))$.

b) Từ đó suy ra các thể tích mol riêng phần của nước và của axit nitric đối với $z(HNO_3)$ = 0,30.

c) Xác định bằng đồ thị, rồi bằng phép tính sự giảm thể tích ΔV_{mol} quan sát được với $z(HNO_3)$ = 0,30.

2

CÁC ĐẠI LƯỢNG PHẢN ỨNG VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG TẠO THÀNH

MỤC TIÊU

■ Biết định nghĩa các đại lượng chính của phản ứng dùng trong Hóa học.

■ Biết xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến các đại lượng đó.

■ Biết định nghĩa và tính toán các đại lượng tạo thành.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

■ Sự tiến triển của một phản ứng (*xem năm thứ nhất*).

■ Biểu thức vi phân của entanpi và của entanpi tự do (*xem chương 1*).

■ Trạng thái chuẩn và trạng thái chuẩn quy chiếu (*xem năm thứ nhất và chương 1*).

■ Định nghĩa và tính chất của đại lượng quảng tính và đại lượng mol riêng phần (*xem chương 1*).

■ Định nghĩa và tính chất của entropi và hóa thế (*xem năm thứ nhất và chương 1*).

■ Các phép tính entanpi của phản ứng xuất phát từ năng lượng liên kết (*xem năm thứ nhất*).

■ Nhiệt của phản ứng ở thể tích không đổi hoặc ở áp suất không đổi (*xem năm thứ nhất*).

■ Năng lượng mạng lưới của tinh thể ion ; nhiệt độ cực đại đạt được bởi một hệ trong phản ứng hóa học (*xem năm thứ nhất*).

Mở đầu

Việc nghiên cứu định lượng các phản ứng hóa học đòi hỏi phải biết các thông số đặc trưng của hệ phản ứng. Trong các thông số đó, ***entanpi của phản ứng*** $\Delta_{pu}H$ ***và entanpi tự do của phản ứng*** $\Delta_{pu}G$ ***đóng vai trò cốt yếu.***

Sau khi đã nhắc lại một số khái niệm đã biết ở năm thứ nhất, chúng tôi sẽ phát triển một cách đặc biệt hơn trong chương này, các đại lượng chủ yếu trong việc nghiên cứu sự tiến triển của một hệ sẽ được bàn đến ở chương 3.

1 Các đại lượng phản ứng

1.1. Độ tiến triển và lượng vật chất

Ta xét một hệ kín mà trong đó diễn ra một phản ứng hóa học theo phương trình cân bằng :

$$\Sigma \nu_i B_i = 0$$

Giả sử $n_i(t)$ là số mol của cấu tử B_i ở thời điểm t ; $n_i(t)$ được biểu diễn theo độ tiến triển bằng hệ thức :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i . \left(\xi(t) - \xi(0)\right)$$

hoặc là chọn, ở $t = 0$, $\xi(0) = 0$:

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i . \xi(t) \qquad \textbf{(II.1)}$$

Từ đây suy ra biểu thức vi phân :

$$\boldsymbol{dn_i(t) = \nu_i . d\xi(t)} \qquad \textbf{(II.2)}$$

ξ có thứ nguyên của lượng vật chất, tính bằng mol.

1.2. Định nghĩa một đại lượng phản ứng

Giả sử có một đại lượng quảng tính X của một hệ hóa học đang phản ứng. Phương trình cân bằng $\Sigma \nu_i B_i = 0$ đã cho. Độ tiến triển của phản ứng tương ứng với trạng thái của hệ có thể được xác định. X là một hàm các thông số vật lí T và p của độ tiến triển ξ.

Theo định nghĩa, đại lượng phản ứng ở T, p và ξ là đạo hàm riêng của X đối với ξ, khi T và p giữ nguyên. Nó được kí hiệu là $\Delta_{pu} X$:

$$\Delta_{pu} X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \textbf{(II.3)}$$

Định nghĩa các đại lượng phản ứng làm xuất hiện độ tiến triển ξ ; vì độ tiến triển phụ thuộc vào dạng thức của phương trình cân bằng, đại lượng phản ứng chỉ có nghĩa nếu nó gắn với một phương trình cân bằng.

Từ định nghĩa của nó, $\Delta_{pu} X$ có thứ nguyên của X chia cho thứ nguyên của lượng vật chất (mol).

1.3. Đại lượng phản ứng và các đại lượng mol riêng phần

Giả sử X (p, T, n_i) là một đại lượng quảng tính đặc trưng của một hệ được xác định ở *mục* 1.1 : theo hệ thức (**1.30**) định nghĩa một đại lượng mol riêng phần :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_i} . dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} . dp + \sum_i X_{m,i} . dn_i$$

Tức là, kết hợp với hệ thức (**II.2**) :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_i} . dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} . dp + \left(\sum_i \nu_i . X_{m,i}\right) . d\xi$$

Đại lượng phản ứng $\Delta_{pu}X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ lúc đó đồng nhất với $\sum_i \nu_i . X_{m,i}$,

từ đó suy ra kết quả tổng quát cho mọi đại lượng quảng tính X :

$$\Delta_{pu}X(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i . X_{m,i}\ (T,p,\xi) \qquad \text{(II.4)}$$

1.4. Đại lượng chuẩn của phản ứng

Khi các cấu tử ở trạng thái chuẩn, đại lượng phản ứng $\Delta_{pu}X$ là đại lượng chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}X^{o}(T)$:

$$\Delta_{pu}X^{o}(T) = \left(\frac{\partial X^{o}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i . X^{o}_{m,i}\ (T) \qquad \text{(II.5)}$$

$X^{o}_{m,i}(T)$ là đại lượng mol chuẩn của cấu tử B_i.

$\Delta_{pu}X^{o}$ chỉ là hàm của nhiệt độ ; các cấu tử của hệ đều ở trong trạng thái chuẩn của chúng (*xem chương* 1, *§1.8*) (*), $\Delta_{pu}X^{o}$ không phụ thuộc vào độ tiến triển, trái với $\Delta_{pu}X$.

(*) Ở trạng thái chuẩn của chúng, các chất phản ứng và các sản phẩm là tinh khiết và tách biệt, mỗi chất được lấy ở trong trạng thái vật lí quy chiếu ở nhiệt độ T dưới áp suất p^0 = 1,0 bar.

1.5. Đại lượng phản ứng và biến thiên của đại lượng giữa hai trạng thái

Cho X, một đại lượng quảng tính đặc trưng của một hệ hóa học đang phản ứng : X là hàm của T, p và ξ. Ta xét một biến đổi làm cho hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 ; trong quá trình biến đổi này, X thay đổi một giá trị ΔX là :

$$\Delta X_{1\to 2} = X_2 - X_1 = X(T_2, p_2, \xi_2) - X(T_1, p_1, \xi_1)$$

■ Biến thiên này cũng có thể được tính từ $\Delta_{pu}X$, nếu sự biến đổi được thực hiện ở T và p không đổi. Trong các điều kiện đó :

$$\Delta X_{1\to 2} = X_2 - X_1 = \int_{\xi_1}^{\xi_2}\left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p} .d\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_{pu}X(\xi).d\xi \qquad \text{(II.6)}$$

■ **Nếu chỉ duy nhất $\Delta_{pu}X$ là độc lập đối với ξ :**

$$\Delta X = X_2 - X_1 = \Delta_{pu}X.(\xi_2 - \xi_1)\ \text{, ở } T \text{ và } p \text{ không đổi.} \qquad \text{(II.7)}$$

Sau đây ta sẽ thấy rằng hệ thức (11.7) áp dụng đối với entanpi, nhưng không áp dụng đối với entanpi tự do cũng không đối với entropi.

■ Ngược lại, với các đại lượng chuẩn của phản ứng, không phụ thuộc vào độ tiến triển :

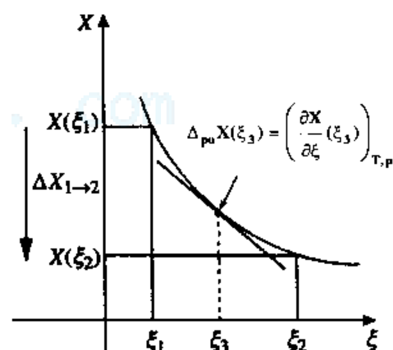
$$\Delta X^{o} = X^{o}_2 - X^{o}_1 = \Delta_{pu}X^{o}.(\xi_2 - \xi_1) \qquad \text{(II.8)}$$

Trong trường hợp duy nhất mà $(\xi_2 - \xi_1) = 1$, $\Delta X^{o}(T) = \Delta_{pu}X^{o}(T)$.

Trong mọi trường hợp khác : $\Delta X \neq \Delta_{pu}X$ và $\Delta X^{o} \neq \Delta_{pu}X^{o}$

Vì vậy không được lẫn lộn hai ký hiệu Δ và Δ_{pu} :

- **Ký hiệu Δ xác định một biến thiên giữa hai trạng thái của hệ ;**
- **Ký hiệu Δ_{pu} biểu thị toán tử $\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ là đạo hàm riêng đối với ξ khi T và p giữ nguyên.**



Tư liệu 1. *Đại lượng phản ứng $\Delta_{pu}X$ là độ nghiêng của tiếp tuyến với đường cong $X(\xi)$ ở $\xi = \xi_3$.*

Biến thiên của đại lượng giữa hai trạng thái :

$$\Delta X_{1\to 2} = X(\xi_2) - X(\xi_1).$$

2 Entanpi chuẩn của phản ứng

Nhắc lại một vài định nghĩa và kết quả đã biết ở năm thứ nhất.

2.1. Các định nghĩa

■ Giả sử H là entanpi của một hệ kín đang có phản ứng hóa học theo một phương trình cân bằng đã cho, và ξ là độ tiến triển của phản ứng tương ứng. Với mỗi cấu tử : $n_i = n_{o,i} + \nu_i\xi$. Entanpi là một đại lượng quảng tính, H được viết là :

$$H = \sum_i n_i \cdot H_{m,i} = \sum_i (n_{o,i} + \nu_i.\xi).H_{m,i}$$

trong đó, $H_{m,i}$ là entanpi mol riêng phần của cấu tử i.

Áp dụng hệ thức **(II.3)**, entanpi của phản ứng $\Delta_{pu}H$ là đạo hàm riêng của H theo ξ, khi T và p giữ nguyên.

$$\Delta_{pu}H(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \textbf{(II.9)}$$

Nó chỉ biểu diễn theo các entanpi mol riêng phần $H_{m,i}$ của các cấu tử của hệ (xem **II.4**)

$$\Delta_{pu}H(T,p,\xi) = \sum_i \nu_i.H_{m,i} \qquad \textbf{(II.10)}$$

■ Entanpi phản ứng chuẩn của hệ $\Delta_{pu}H^{o}$ đặc trưng cho một hệ trong đó mọi cấu tử đều ở trạng thái chuẩn.

$$\Delta_{pu}H^o(T) = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i.H^o_{m,i}(T) \qquad \textbf{(II.11)}$$

Entanpi phản ứng chuẩn của hệ $\Delta_{pu}H^o$ chỉ phụ thuộc vào phương trình cân bằng và vào nhiệt độ. Thông thường nó được biểu thị bằng $kJ.mol^{-1}$.

■ Đối với các khí, được coi như các khí lí tưởng, entanpi chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, từ đó suy ra : $\Delta_{pu}H(T) = \Delta_{pu}H^o(T)$.

Thí nghiệm chỉ ra rằng hệ thức này cũng được áp dụng khá tốt đối với pha ngưng tụ : $\Delta_{pu}H(T) = \Delta_{pu}H^o(T)$.

Khi đó $\Delta_{pu}H(T)$ không phụ thuộc vào ξ, biến thiên entanpi của hệ giữa hai trạng thái 1 và 2. $\Delta H_{1\to2}(T)$, là một hàm tuyến tính của $\Delta_{pu}H^o(T)$. Áp dụng hệ thức **(II.7)**, ta có :

$$\Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1 = \Delta_{pu}H(T).(\xi_2 - \xi_1) \approx \Delta_{pu}H^o(T).(\xi_2 - \xi_1) \; \textbf{(II.12)}$$

Các phương pháp khác để tính $\Delta_{pu}H^o(T)$ đã được trình bày ở năm thứ nhất ; chúng sẽ được xem lại trong các bài tập.

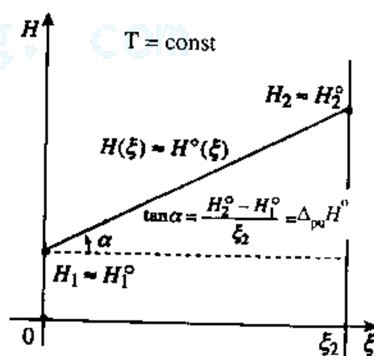
■ *Đối với một phản ứng phát nhiệt :*

$$\Delta_{pu}H^o(T) < 0$$

đối với một phản ứng thu nhiệt:

$$\Delta_{pu}H^o(T) > 0$$

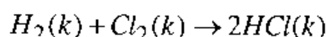
■ *Một phản ứng phát nhiệt là một phản ứng trong đó các sản phẩm tạo thành biểu thị các liên kết giữa các nguyên tử mạnh hơn hoặc nhiều hơn các chất phản ứng.*



Tư liệu 2. *Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, entanpi của hệ là một hàm tuyến tính của độ tiến triển :* $H(T,p,\xi) = H_1(T) + \Delta_{pu}H^o(T).\xi$ *với* $\xi_1 = 0$.

Áp dụng 1

Cho phương trình phản ứng cân bằng ở 25°C :



$$H_2(k) + Cl_2(k) \rightarrow 2HCl(k)$$

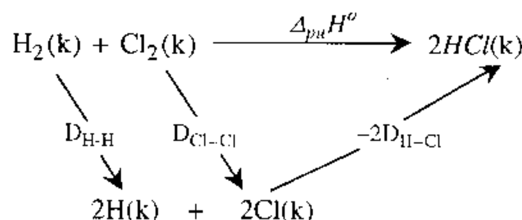
1) *Xác định entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$ của phản ứng này, xuất phát từ các năng lượng liên kết.*

2) *Cho 3mol hiđro phản ứng với 5mol clo.*

Xác định biến thiên của entanpi đi kèm với phản ứng này khi giả định là xảy ra hoàn toàn.

Số liệu : Các năng lượng liên kết (bằng kJ. mol^{-1}) ở 298K : Cl - Cl : 243 ; H - H : 436 ; H - Cl : 432.

1) Khi biết năng lượng liên kết, có thể thực hiện chu trình :



Từ đó : $\Delta_{pu}H^o = D_{H-H} + D_{Cl-Cl} - 2D_{H-Cl}$

$= 436 + 243 - 2.432$

tức là : $\Delta_{pu}H^o(298K) = -185\ kJ.mol^{-1}$

2) Phản ứng là hoàn toàn, độ tiến triển cực đại bằng với lượng của chất phản ứng thiếu, ở đây là hiđro, từ đó : ξ_f = 3mol. Biến thiên entanpi đi kèm phản ứng lúc đó bằng :

$$\Delta H = \xi_f.\Delta_{pu}H^o = 3.(-185) = -555\text{kJ}.$$

➤ **Luyện tập : Bài tập 1, 2 và 5.**

2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

2.2.1. Định luật Kirchoff

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, ta lấy đạo hàm của hệ thức **(II.11)** :

$$\frac{d\Delta_{pu}H^o}{dT} = \frac{d\left(\sum_i v_i.H^o_{m,i}(T)\right)}{dT} = \sum_i v_i.\frac{dH^o_{m,i}(T)}{dT}$$

Theo định nghĩa, $\frac{dH^o_{m,i}(T)}{dT}$ bằng nhiệt dung mol chuẩn, ở áp suất không đổi : $C^o_{p,m,i}(T)$: từ đó :

$$\frac{d\Delta_{pu}H^o}{dT} = \sum_i v_i.C^o_{p,m,i}(T)$$

Theo hệ thức **(II.5)**, $\sum_i v_i.C^o_{p,m,i}(T)$ là nhiệt dung chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}C^o_p(T)^2$ được tính từ các giá trị của nhiệt dung mol chuẩn tra trong bảng và từ phương trình cân bằng của phản ứng nghiên cứu :

$$\Delta_{pu}C^o_p(T) = \sum_i v_i.C^o_{p,m,i}(T) \qquad \textbf{(II.13)}$$

từ đó đưa đến định luật Kirchoff :

Đạo hàm theo nhiệt độ của entanpi chuẩn của phản ứng bằng nhiệt dung chuẩn của phản ứng dưới áp suất không đổi $\Delta_{pu}C^o_p(T)$:

$$\left(\frac{d\Delta_{pu}H^o}{dT}\right)_p = \Delta_{pu}C^o_p(T) \qquad \textbf{(II.14)}$$

2.2.2. Tính $\Delta_{pu}H^o(T_2)$ xuất phát từ $\Delta_{pu}H^o(T_1)$

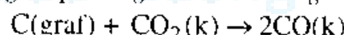
Để tính entanpi chuẩn của một phản ứng ở nhiệt độ T_2, khi biết được entanpi chuẩn của phản ứng này ở nhiệt độ T_1, chỉ cần lấy tích phân của hệ thức vi phân :

$$d\Delta_{pu}H^o(T) = \Delta_{pu}C_p^o(T).dT$$

tức là : $$\Delta_{pu}H^o(T_2) = \Delta_{pu}H^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2}\Delta_{pu}C_p^o(T).dT \qquad \textbf{(II.15)}$$

Áp dụng 2

Xác định entanpi phản ứng ở 1000^oC cho phản ứng có phương trình cân bằng :



$$C(graf) + CO_2(k) \rightarrow 2CO(k)$$

biết rằng đối với phản ứng này :

$$\Delta_{pu}H^o(298K) = 172,47\ kJ.mol^{-1}$$

Số liệu : Các giá trị của các $C^o_{p,m}$ tính bằng $J.K^{-1}$, mol^{-1} *:*

$CO(k)$: $29,31 + 3,07.10^{-3}.T$;

C (graf) : $11,29 + 10,87.10^{-3}.T$;

$CO_2(k)$: $44,22 + 8,79.10^{-3}.T$.

Ta tính :

$$\Delta_{pu}C_p^o(T) = \sum_i \nu_i.C^o_{p,m,i}(T)$$
$$= 2C_p^o(CO) - C_p^o(CO_2) - C_p^o(C)$$

tức là $\Delta_{pu}C_p^o(T) = 3,11 - 13,52.10^{-3}.T$ tính bằng $J.K^{-1}mol^{-1}$.

Theo hệ thức (**II.15**) :

$$\Delta_{pu}H^o(1273K) = \Delta_{pu}H^o(298K) + \int_{298}^{1273}\Delta_{pu}C_p^o(T).dT$$

tức là : $\Delta_{pu}H^o(1273K)$

$$= 172,47 + \left(3,11[T]_{298}^{1273} - \frac{13,52.10^{-3}}{2}.[T^2]_{298}^{1273}\right).10^{-3}$$

từ đó : $\Delta_{pu}H^o\ (1273) = 163,67\ kJ.mol^{-1}$

Biến thiên entanpi chuẩn của phản ứng với nhiệt độ thường là nhỏ nếu ΔT và ΔC_p không quá lớn (trong thí dụ này nó vào cỡ 5%).

➤ **Luyện tập : Bài tập 3 và 4.**

3 Entropi chuẩn của phản ứng

3.1. Entropi mol chuẩn

Entropi mol chuẩn là entropi mol của chất ở trạng thái chuẩn. Nguyên lí thứ ba của Nhiệt động học (*xem* §2.5 *chương* 1) đặt định đề là entropi của tinh thể lí tưởng bằng không ở T = 0K, có thể xác định entropi mol của chất nguyên chất ở mọi nhiệt độ.

Như vậy, đối với chất nguyên chất (*) :

$$S_m^o(T_1) = 0 + \int_0^{T_{nc}} C_p^o(tt).\frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{nc}H^o}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} C_p^o(\ell).\frac{dT}{T} + \frac{\Delta_s H^o}{T_s} + \int_{T_s}^{T_1} C_p^o(k).\frac{dT}{T}$$

(*) Trong một số trường hợp, chất rắn được xét thay đổi cấu trúc ở nhiệt độ T_{ch} ; việc tính S_m^o lúc đó phải tính tới sự chuyển của dạng thù hình (α) sang dạng thù hình (β) :

$$S_m^o = 0 + \int_0^{T_{ch}} C_p^o(\alpha).\frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{ch}H^o}{T_{ch}} + \int_{T_{ch}}^{T_{nc}} C_p^o(\beta).\frac{dT}{T} + ...$$

Dạng của đồ thị $S^0(T)$ đã cho ở *tài liệu 8*, của *chương 1*. Dưới áp suất không đổi, entropi của chất nguyên chất tăng khi nhiệt độ tăng, là do sự hỗn loạn của hệ tăng.

3.2. Định nghĩa entropi chuẩn của phản ứng

■ Xét phản ứng hóa học trong một hệ kín theo một phương trình cân bằng đã cho. Entropi của phản ứng $\Delta_{pu}S$ là đạo hàm riêng phần của entropi S của hệ đối với ξ khi T và p giữ nguyên :

$$\Delta_{pu}S(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad \textbf{(II.16)}$$

Nó được biểu diễn theo các entropi mol riêng phần $S_{m.k}$ (*) của các cấu tử trong hệ (xem II.4):

$$\Delta_{pu}S(T,p,\xi) = \sum_k \nu_k . S_{m.k}(T,p,\xi) \quad \textbf{(II.17)}$$

(*) Để tránh mọi nhầm lẫn với sự sáng tạo entropi của hệ, được kí hiệu là δS_i ở chương đầu, chúng tôi xét ở đây cấu tử B_k có entropi S_k, và không phải là cấu tử B_i.

■ Entropi phản ứng chuẩn của hệ, $\Delta_{pu}S^o$, đặc trưng cho một hệ trong đó mọi cấu tử đều ở trong trạng thái chuẩn :

$$\Delta_{pu}S^o(T) = \left(\frac{\partial S^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_k \nu_k . S^o_{m.k}(T) \quad \textbf{(II.18)}$$

- Entropi phản ứng chuẩn của hệ, $\Delta_{pu}S^o$, chỉ phụ thuộc vào phương trình - cân bằng và vào nhiệt độ. Thường được biểu diễn bằng $J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Các giá trị của $S^o_{m.k}$ được cho trong bảng đối với giá trị T_1 của nhiệt độ, việc tính $\Delta_{pu}S^o(T_1)$ là trực tiếp khi biết phương trình - cân bằng. Việc tính $\Delta_{pu}S^o(T)$ ở một nhiệt độ khác cần phải biết entropi chuẩn của phản ứng thay đổi như thế nào với nhiệt độ.

■ *Dấu hiệu $\Delta_{pu}S^o(T)$ thể hiện sự biến đổi của độ hỗn loạn của hệ trong quá trình phản ứng hóa học :*

- *Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) > 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) > 0$*
- *Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) < 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) < 0$*
- *Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) = 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) \simeq 0$.*

■ *Với $|\Delta_{pu}\nu(k)| = 1$ thường hay nhận thấy : $\Delta_{pu}S^o(T)$ =100 đến 200 $J.K^{-1}.mol^{-1}$*

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, ta lấy đạo hàm của hệ thức (**II.18**) :

$$\frac{d\Delta_{pu}S^o}{dT} = \frac{d\left(\sum \nu_k . S^o_{m,k}(T)\right)}{dT} = \sum_k \nu_k . \frac{dS^o_{m.k}(T)}{dT}$$

Hoặc :

$$\frac{dS^o_{m,k}(T)}{dT} = \frac{C^o_{p.m.k}}{T}$$

từ đó :

$$\sum_k \nu_k . \frac{dS^o_{m,k}(T)}{dT} = \sum_k \nu_k . \frac{C^o_{p.m.k}}{T} = \frac{\Delta_{pu}C^o_p(T)}{T}$$

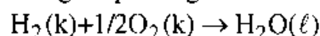
tức là :

$$\left(\frac{d\Delta_{pu}S^o}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_{pu}C^o_p(T)}{T} \quad \textbf{(II.19)}$$

Để tính entropi chuẩn của một phản ứng ở nhiệt độ T_2, khi biết entropi chuẩn ở nhiệt độ T_1, chỉ cần lấy tích phân hệ thức vi phân :

$$d(\Delta_{pu}S^o(T)) = \Delta_{pu}C^o_p(T).\frac{dT}{T}$$

tức là : $$\Delta_{pu}S^o(T_2) = \Delta_{pu}S^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{pu}C^o_p(T).\frac{dT}{T} \quad \textbf{(II.20)}$$



Ta xét phản ứng có phương trình - cân bằng :

$$H_2(k) + 1/2O_2(k) \rightarrow H_2O(\ell)$$

Xác định entropi chuẩn của phản ứng này :

a) ở $25^{o}C$;

b) ở $80^{o}C$.

Số liệu : ở $25^{o}C$ (tính bằng $J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

	$O_2(k)$	$H_2(k)$	$H_2O(l)$
entropi mol chuẩn S^o_m	205,0	130,6	69,9
nhiệt dung mol chuẩn $C^o_{p,m}$	30,0 $+4,2.10^{-3}.T$	27,3 $+3,3.10^{-3}.T$	75,3

a) Theo hệ thức **(II.18)** :

$$\Delta_{pu}S^{o}(T) = \sum_k \nu_k.S^{o}_{m,k}(T)$$

tức là với phản ứng được nghiên cứu :

$$\Delta_{pu}S^{o}(298K) = 69,9 - 130,6 - 0,5 \times 205,0$$

$$= -163,2 \ J.K^{-1}.mol^{-1} .$$

b) Theo hệ thức **(II.20)** :

$$\Delta_{pu}S^{o}(T_2) = \Delta_{pu}S^{o}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{pu}C^{o}_{p}(T).\frac{dT}{T}$$

với : $\Delta_{pu}C^{o}_{p}(T) = \sum_k \nu_k.C^{o}_{p,m,k}(T)$

tức là : $\Delta_{pu}C^{o}_{p}(T) = 75,3 - 27,3 - 0,5 \times 30$

$$- (3,3 + 0,5 \times 4,2).10^{-3}.T$$

$$= 33 - 5,4.10^{-3}.T \ (J.K^{-1}.mol^{-1})$$

và :

$$\Delta_{pu}S^{o}(353K) = \Delta_{pu}S^{o}(298K) + \int_{298}^{353} \Delta_{pu}C^{o}_{p}(T).\frac{dT}{T}$$

tức là : $\Delta_{pu}S^{o}(353K) = -163,2 + 33.[\ln T]^{353}_{298}$

$$- 5,4.10^{-3}[T]^{353}_{298}$$

từ đó : $\Delta_{pu}S^{o}(353K) = -157,9 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Qua ví dụ này ta thấy $\Delta_{pu}S^{o}$ ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

4 Entanpi tự do của phản ứng

4.1. Định nghĩa

■ Một phản ứng hóa học thực hiện trong một hệ kín theo phương trình - cân bằng. Entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$ là đạo hàm riêng entanpi tự do G của hệ theo ξ khi T và p giữ nguyên.

$$\Delta_{pu}G(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial G(T,p,\xi)}{\delta \xi}\right)_{T,p} \qquad \textbf{(II.21)}$$

Nó được biểu diễn theo các entanpi tự do mol riêng phần $G_{m,i}$ theo định nghĩa, sẽ trùng với hóa thế μ_i của các cấu tử trong hệ (**xem II.4**) :

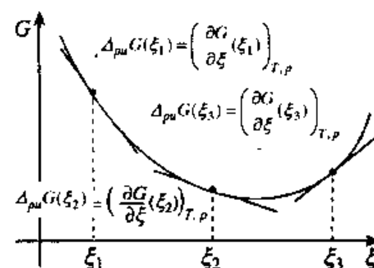
$$\Delta_{pu}G(T,p,\xi) = \sum_i \nu_i.\mu_i(T,p,\xi) \qquad \textbf{(II.22)}$$

Entanpi tự do của phản ứng phụ thuộc vào ξ (*tư liệu 3*).

■ Entanpi tự do chuẩn của một phản ứng của hệ, $\Delta_{pu}G^{o}$, đặc trưng cho một hệ trong đó mọi cấu tử đều ở trạng thái chuẩn :

$$\Delta_{pu}G^{o}(T) = \left(\frac{\partial G^{o}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i.\mu^{o}_i(T) \qquad \textbf{(II.23)}$$

Entanpi tự do chuẩn của hệ, $\Delta_{pu}G^{o}$ chỉ phụ thuộc vào phương trình - cân bằng và nhiệt độ. Nó thường được biểu thị bằng $kJ.mol^{-1}$.



Tư liệu 3. *Entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$, độ nghiêng của tiếp tuyến với đường cong $G(\xi)$ phụ thuộc vào độ tiến triển của phản ứng.*

4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, ta lấy đạo hàm của hệ thức (**II.23**) :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_{pu}G^{o}}{\mathrm{d}T}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\mathrm{d}\left(\sum_i \nu_i.\mu_i^{o}(T)\right)}{\mathrm{d}T}\right)_{p,n_i} = \sum_i \nu_i.\left(\frac{\mathrm{d}\mu_i^{o}(T)}{\mathrm{d}T}\right)_{p,n_i}$$

Hay là (*xem* **I.43**) : $\left(\frac{\mathrm{d}\mu_i^{o}(T)}{\mathrm{d}T}\right)_{p,n_i} = -S_{m,i}^{o}(T)$

từ đó : $$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_{pu}G^{o}(T)}{\mathrm{d}T}\right)_{p} = -\sum_i \nu_i.S_{m,i}^{o}(T) = -\Delta_{pu}S^{o}(T)$$

tức là : $$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta_{pu}G^{o}(T)}{\mathrm{d}T}\right)_{p} = -\Delta_{pu}S^{o}(T) \qquad \text{(II.24)}$$

4.3. Các phép tính $\Delta_{pu}G^o$

Tùy theo các số liệu có được, nhiều phương pháp có thể được sử dụng để xác định $\Delta_{pu}G^{o}(T)$

4.3.1. Khi biết $\Delta_{pu}H^{o}(T)$ và $\Delta_{pu}S^{o}(T)$

Tài liệu cho các biểu thức của $\Delta_{pu}H^{o}(T)$ và $\Delta_{pu}S^{o}(T)$, ở mọi nhiệt độ, hoặc cho các giá trị bằng số cho phép xác định chúng. Theo định nghĩa (*xem* **I.14**) : $G^{o} = H^{o} - T.S^{o}$

từ đó : $$\left(\frac{\partial G^{o}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H^{o}}{\partial \xi}\right)_{T,p} - T.\left(\frac{\partial S^{o}}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

tức là, với sự hỗ trợ của các hệ thức (**II.11**), (**II.18**), và (**II.23**) :

$$\Delta_{pu}G^{o}(T) = \Delta_{pu}H^{o}(T) - T.\Delta_{pu}S^{o}(T) \qquad \text{(II.25)}$$

4.3.2. Khi biết $\Delta_{pu}H^{o}(T)$ và $\Delta_{pu}G^{o}(T_o)$

Tài liệu cho biểu thức $\Delta_{pu}H^{o}(T)$ ở mọi nhiệt độ, và $\Delta_{pu}G^{o}(T_0)$ ở nhiệt độ T_0, hoặc cho các giá trị bằng số cho phép xác định chúng. Ta lấy đạo hàm theo ξ khi p và T giữ nguyên, hệ thức Gibbs - Helmholtz (xem **I.21**):

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial(G^{o}(T)/T}{\partial \xi}\right)_{p,\xi}\right)_{p,T} = \left(\partial\frac{(-H^{o}(T)/T^{2})}{\partial \xi}\right)_{p,T}$$

tức là : $$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(G^{o}(T)/T)}{\partial \xi}\right)_{p,T}\right)_{p,\xi} = -\frac{1}{T^{2}}\left(\frac{\partial H^{o}(T)}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Khi sử dụng các hệ thức (**II.11**) và (**II.23**), biểu thức này được viết lại :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}(\Delta_{pu}G^{o}(T)/T)\right)_{p} = -\frac{1}{T^{2}}.\Delta_{pu}H^{o}(T) \qquad \text{(II.26)}$$

Ở áp suất không đổi, tích phân hệ thức này dẫn đến :

$$\frac{\Delta_{pu}G^{o}(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta_{pu}G^{o}(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1}\frac{\Delta_{pu}H^{o}(T)}{T^{2}}.dT \qquad \text{(II.27)}$$

từ đó có biểu thức của $\Delta_{pu}G^{o}(T)$ ở mọi nhiệt độ.

4.3.3. Khi biết $\Delta_{pu}S^{o}(T)$ và $\Delta_{pu}G^{o}(T_o)$

Tài liệu cho biểu thức của $\Delta_{pu}S^{o}(T)$, ở mọi nhiệt độ, và $\Delta_{pu}G^{o}(T_o)$, ở nhiệt độ T_o, hoặc cho các giá trị bằng số cho phép xác định chúng.

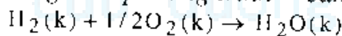
Trong trường hợp này ta dùng hệ thức **(II.24)** : $\dfrac{d\Delta_{pu}G^{o}(T)}{dT} = -\Delta_{pu}S^{o}(T)$

Lấy tích phân có :

$$\Delta_{pu}G^{o}(T_1) = \Delta_{pu}G^{o}(T_o) - \int_{T_o}^{T_1} \Delta_{pu}S^{o}(T).dT \qquad \textbf{(II.28)}$$

Áp dụng 4

Cho phản ứng theo phương trình – cân bằng :


$H_2(k) + 1/2O_2(k) \rightarrow H_2O(k)$

$\Delta_{pu}H^{o}(298K) = -241{,}8$ kJ.mol^{-1}.

Xác định entanpi tự do chuẩn của phản ứng này: **a)** *ở* 298K ; **b)** *ở* 1000K, *bằng cách dùng ba phương pháp đã trình bày ở trên.*

Số liệu : ở $25^{o}C$ *(tính bằng* J.K^{-1}.mol^{-1}*) :*

	O_2(k)	H_2(k)	H_2O(k)
entropi mol chuẩn S_m^o	205,0	130,6	188,7
nhiệt dung mol chuẩn $C_{m,p}^o$	31,2	28,3	33,6

Với phản ứng này :

$$\Delta_{pu}H^{o}(T) = \Delta_{pu}H^{o}(298K) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p^{o}(T').dT'$$

$$\Delta_{pu}S^{o}(T) = \Delta_{pu}S^{o}(298K) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p^{o}(T').\frac{dT'}{T'}$$

Chiếu theo các số liệu, $\Delta_{pu}C_p^{o}(T)$ không phụ thuộc vào T :

$$\Delta_{pu}C_p^{o}(T) = 10{,}8.10^{-3}\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

từ đó : $\Delta_{pu}H^{o}(T) = -241{,}8 - 10{,}8.10^{-3}.(T - 298)$

tức là : $\mathbf{\Delta_{pu}H^{o}(T) = -238{,}6 - 10{,}8.10^{-3}.T}$

(tính bằng kJ.mol^{-1})

và $\Delta_{pu}S^{o}(T) = -44{,}4 - 10{,}8.\ln\dfrac{T}{298}$

(tính bằng J.K^{-1}.mol^{-1})

tức là : $\mathbf{\Delta_{pu}S^{o}(T) = (17{,}1 - 10{,}8.\ln T).10^{-3}}$

(tính bằng kJ.K^{-1}.mol^{-1}).

a) Ở 298K :

$\Delta_{pu}G^{o}(298K) = \Delta_{pu}H^{o}(298K) - 298.\Delta_{pu}S^{o}(298K)$

$= -241{,}8 + 298.44{,}4.10^{-3}$

tức là : $\mathbf{\Delta_{pu}G^{o}(298K) = -228{,}6\ kJ.mol^{-1}}$.

b) Bây giờ ta tính $\Delta_{pu}G^{o}(1000K)$:

■ Với sự hỗ trợ của hệ thức **(II.25)** :

$\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = \Delta_{pu}H^{o}(1000K) - 1000.\ \Delta_{pu}S^{o}(1000K)$

tức là, với sự hỗ trợ của các biểu thức thiết lập ở trên:

$\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = -238{,}6 - 10{,}8.10^{-3}.1000 - 1000.(17{,}1 - 10{,}8.\ln 1000).10^{-3}$

từ đó : $\mathbf{\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = -191{,}9\ kJ.mol^{-1}}$

■ Với sự hỗ trợ của hệ thức **(II.27)** có :

$$\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = 1000.\left(\frac{\Delta_{pu}G^{o}(298)}{298} - \int_{298}^{1000}\frac{\Delta_{pu}H^{o}(T)}{T^2}.dT\right)$$

$$= 1000.\left(\frac{-228{,}6}{298} + \int_{298}^{1000}\frac{238{,}6 + 10{,}8.10^{-3}T}{T^2}.dT\right)$$

$$= 1000.\left(\frac{-228{,}6}{298} - \left[\frac{238{,}6}{T}\right]_{298}^{1000} + 10{,}8.10^{-3}[\ln T]_{298}^{1000}\right)$$

tức là : $\mathbf{\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = -191{,}9\ kJ.mol^{-1}}$

■ Với sự hỗ trợ của hệ thức **(II.28)**, ta có :

$$\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = \Delta_{pu}G^{o}(298) - \int_{298}^{1000}\Delta_r S^{o}(T).dT$$

$$= -228{,}6 - \int_{298}^{1000}(17{,}1 - 10{,}8.\ln T).10^{-3}.dT$$

$$= -228{,}6 - 17{,}1.10^{-3}.[T]_{298}^{1000} + 10{,}8.10^{-3}.[T.\ln T - T]_{298}^{1000}$$

tức là $\mathbf{\Delta_{pu}G^{o}(1000K) = -191{,}9\ kJ.mol^{-1}}$.

► **Luyện tập : Bài tập 8, 9, 10 và 14.**

5 Các đại lượng tạo thành chuẩn

5.1. Phản ứng tạo thành chuẩn

Phản ứng tạo thành chuẩn của một hợp chất hóa học ở nhiệt độ T và ở trạng thái vật lí đã cho là phản ứng mà trong quá trình đó một mol chất này, ở trạng thái chuẩn, được tạo thành từ các đơn chất tương ứng với các nguyên tố cấu thành nó, mỗi đơn chất đều ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nó ở nhiệt độ *T*.

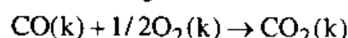
Các thí dụ :

■ Phương trình - cân bằng của phản ứng tạo thành chuẩn của cacbon đioxit là:



$$C(graf) + O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$$

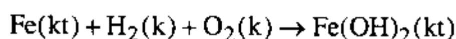
Ngược lại, phương trình - cân bằng :



$$CO(k) + 1/2O_2(k) \rightarrow CO_2(k)$$

không phải là phương trình - cân bằng của phản ứng tạo thành chuẩn của cacbon đioxit.

■ Phương trình - cân bằng của phản ứng tạo thành chuẩn của sắt (II) hiđroxit là :



$$Fe(kt) + H_2(k) + O_2(k) \rightarrow Fe(OH)_2(kt)$$

mà không phải là : $Fe^{2+}_n + 2OH^-_n \rightarrow Fe(OH)_2(kt)$

Dữ liệu về nhiệt độ *T* là quan trọng khi mà trạng thái chuẩn quy chiếu của các nguyên tố cấu thành phụ thuộc vào *T*.

Thí dụ :

Nhôm nóng chảy ở 660^oC và sôi ở 2467^oC ; như vậy phản ứng tạo thành chuẩn của nhôm oxit Al_2O_3 phụ thuộc vào nhiệt độ xem xét :



• với $\theta \leq 660^oC$: $2Al(r) + 3/2O_2(k) \rightarrow Al_2O_3(r)$



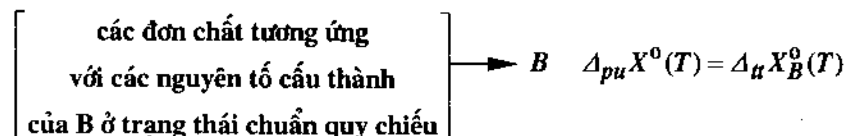
• với $660^oC \leq \theta \leq 2467^oC$: $2Al(l) + 3/2O_2(k) \rightarrow Al_2O_3(r)$



• với $\theta \geq 2467^oC$: $2Al(k) + 3/2O_2(k) \rightarrow Al_2O_3(r)$

5.2. Định nghĩa đại lượng tạo thành chuẩn

Đại lượng tạo thành chuẩn $\Delta_{pu}X^o$ của một chất B là đại lượng của phản ứng tạo thành chuẩn của chất đó ở nhiệt độ xem xét :



Như vậy ta xác định :

- entanpi tạo thành chuẩn của B : $\Delta_{tt}H_B^0(T)$;
- entropi tạo thành chuẩn của B : $\Delta_{tt}S_B^0(T)$;
- entanpi tự do tạo thành chuẩn của B : $\Delta_{tt}G_B^0(T)$.

Đại lượng tạo thành chuẩn của một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu là bằng không ở mọi nhiệt độ.

Như vậy: $\Delta_{tt}X^0(O_2(k)) = 0$; $\Delta_{tt}X^0\left(Cl_2(g)\right) = 0$; $\Delta_{tt}X^0\left(C(graf)\right) = 0$,

nhưng $\Delta_{tt}X^0\left(C(\text{kim cương})\right) \neq 0$, trong đó X thể hiện H, G hoặc S.

5.3. Xác định các đại lượng tạo thành chuẩn

5.3.1. Entanpi tạo thành chuẩn

Các entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^0$ được suy ra từ phép đo nhiệt phản ứng, hoặc là một cách trực tiếp, khi phản ứng tạo thành chuẩn có thể thực hiện được, hoặc là một cách gián tiếp, khi không thể thực hiện được (*xem* §5.4.). *Các bảng số liệu nhiệt động học* thường cung cấp $\Delta_{tt}H^0(T)$ của một chất với entanpi mol chuẩn $H_m^0(T)$. Ta hãy minh họa sự khác nhau này bằng thí dụ một đơn chất.

- Ta xét trường hợp khí oxi :

Ở mọi nhiệt độ, entanpi chuẩn tạo thành của nó là bằng không :

$$\Delta_{tt}H^0\left(O_2(k)\right)(T) = 0$$

- Bây giờ ta xét entanpi mol của $O_2(k)$ ở hai nhiệt độ, T_1 và T_2. Giả sử $C_p^0\left(O_2(k), T\right)$ là nhiệt dung mol chuẩn dưới áp suất không đổi của oxi; lúc đó :

$$H_m^0\left(O_2(k), T_2\right) - H_m^0\left(O_2(k), T_1\right) = \int_{T_1}^{T_2} C_p^0\left(O_2(k), T\right).dT \neq 0$$

Ít nhất ở một trong hai nhiệt độ này $H_m^0\left(O_2(k), T\right)$ phải khác không.

5.3.2. Entropi tạo thành chuẩn

Entropi mol chuẩn được biết một cách tuyệt đối (*xem* §3.1); entropi tạo thành chuẩn được suy ra từ đó một cách trực tiếp :

$$\Delta_{tt}S^0(T) = \sum_k V_k S_k^0(T) \qquad \text{(II.29)}$$

5.3.3. Entanpi tự do tạo thành chuẩn

Chúng được tính từ $\Delta_{tt}H^0(T)$ và $\Delta_{tt}S^0(T)$, với sự hỗ trợ của hệ thức :

$$\Delta_{tt}G^0(T) = \Delta_{tt}H^0(T) - T.\Delta_{tt}S^0(T) \qquad \text{(II.30)}$$

Ta sẽ thấy, ở *chương 3* là chúng cũng còn có thể xác định từ phép đo hằng số cân bằng của phản ứng tạo thành chuẩn.

Chú ý : Trong một số bảng số liệu nhiệt động học, ở 298K, $\Delta_{tt}G^{o}(B)$ được ghi là $\mu^{o}(B)$ hoặc $G^{o}_{m}(B)$, và $\Delta_{tt}H^{o}(B)$ là $H^{o}_{m}(B)$: điều này đưa đến lối viết theo quy ước rằng đối với một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu ở 298K, $G^{o}_{m}(B)=\mu^{o}(B)=0$ và $H^{o}(B)=0$.

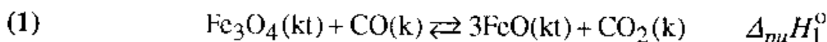
Một kí hiệu như thế phải bị loại bỏ dù rằng một số đề thi tuyển vẫn sử dụng (dĩ nhiên là sai) : thực ra, nếu B là một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu thì :

- *$\Delta_{tt}H^{o}(B)$, chẳng hạn, bằng không ở mọi nhiệt độ, trong khi $H^{o}_{m}(B)$ phụ thuộc vào T (xem §5.3.1.) ;*
- *hệ thức $G^{o}_{m}(B)=H^{o}_{m}(B)-T.S^{o}_{m}(B)$ là không phù hợp, $S^{o}_{m}(B)$ chỉ bằng không ở 0K.*

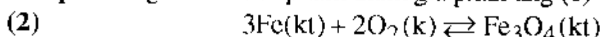
5.4. Đại lượng phản ứng và đại lượng tạo thành

5.4.1. Entanpi của phản ứng xuất phát từ entanpi tạo thành

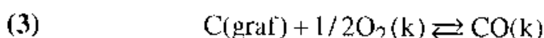
Ta xét phản ứng khử sắt (III) oxit Fe_2O_3 thành sắt (II) oxit FeO, bằng cacbon monooxit CO ; phương trình cân bằng được viết :


(1) $Fe_3O_4(kt)+CO(k) \rightleftarrows 3FeO(kt)+CO_2(k)$ $\quad \Delta_{pu}H^{o}_{1}$

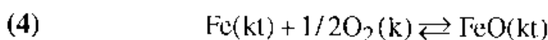
Viết các phương trình - cân bằng của các phản ứng tạo thành chuẩn của các chất phản ứng và các sản phẩm tham gia phản ứng (1) ở 298K :


(2) $3Fe(kt)+2O_2(k) \rightleftarrows Fe_3O_4(kt)$

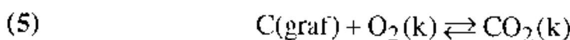
$$\Delta_{tt}H^{o}(Fe_3O_4) = -1118,8\ kJ.mol^{-1}$$


(3) $C(graf)+1/2O_2(k) \rightleftarrows CO(k)$

$$\Delta_{tt}H^{o}(CO) = -110,5\ kJ.mol^{-1}$$


(4) $Fe(kt)+1/2O_2(k) \rightleftarrows FeO(kt)$

$$\Delta_{tt}H^{o}(FeO) = -272,1\ kJ.mol^{-1}$$


(5) $C(graf)+O_2(k) \rightleftarrows CO_2(k)$

$$\Delta_{tt}H^{o}(CO_2) = -393,5\ kJ.mol^{-1}$$

Dễ dàng xác minh rằng phương trình - cân bằng (1) có thể tìm được từ các phương trình - cân bằng (2), (3), (4) và (5) :

$$(1) = 3.(4) + (5) - (2) - (3)$$

Entanpi là một hàm quảng tính :

$$\Delta_{pu}H^{o}_{1} = 3.\Delta_{pu}H^{o}_{4} + \Delta_{pu}H^{o}_{5} - \Delta_{pu}H^{o}_{2} - \Delta_{pu}H^{o}_{3}$$

tức là :

$$\Delta_{pu}H^{o}_{1} = 3.\Delta_{tt}H^{o}(FeO) + \Delta_{tt}H^{o}(CO_2) - \Delta_{tt}H^{o}(Fe_3O_4) - \Delta_{tt}H^{o}(CO)$$

từ đó : $\Delta_{pu}H^{o}_{1} = 19,5 kJ.mol^{-1}$

Kết quả thu được ở đây là tổng quát :

Entanpi chuẩn của mọi phản ứng bằng tổng số các entanpi tạo thành chuẩn của mỗi cấu tử nhân với hệ số tỉ lượng tương ứng :

$$\Delta_{pu}H^{o}(T) = \sum_{i} \nu_i.\Delta_{tt}H^{o}_{i}(T) \qquad \textbf{(II.31)}$$

Cần nhớ rằng, theo quy ước :
$\nu_i > 0$ đối với một sản phẩm ;
$\nu_i < 0$ đối với một chất phản ứng.

5.4.2. Khái quát hóa

Entanpi tự do chuẩn của phản ứng có thể được xác định từ entanpi tự do tạo thành chuẩn ; như vậy :

$$\Delta_{pu}G^o(T) = \sum_i \nu_i . \Delta_{tt}G_i^o(T) \qquad \text{(II.32)}$$

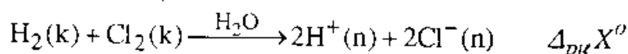
Đối với entropi, người ta ưu tiên dùng các entropi tuyệt đối của các chất phản ứng và các sản phẩm (*xem* **II.29**) :

$$\Delta_{pu}S^o(T) = \sum_k \nu_k . S_k^o(T)$$

➤ **Luyện tập : Bài tập 6, 7, 11, 12, 13 và 15.**

5.5. Đại lượng tạo thành của các ion trong dung dịch nước

Xuất phát từ các đơn chất, trong dung dịch nước luôn luôn tạo thành đồng thời cả cation và anion, như :



$$H_2(k) + Cl_2(k) \xrightarrow{H_2O} 2H^+(n) + 2Cl^-(n) \qquad \Delta_{pu}X^o$$

Đối với phản ứng này :

$$\Delta_{pu}X^o = 2.\Delta_{tt}X^o\left(H^+(n)\right) + 2\Delta_{tt}X^o\left(Cl^-(n)\right) - \Delta_{tt}X^o\left(H_2(k)\right) - \Delta_{tt}X^o\left(Cl_2(k)\right)$$

Vì ở mọi nhiệt độ, $\Delta_{tt}X^o\left(H_2(k)\right) = \Delta_{tt}X^o\left(Cl_2(k)\right) = 0$, ta có :

$$\Delta_{pu}X^o = 2\Delta_{tt}X^o\left(H^+(n)\right) + 2.\Delta_{tt}X^o\left(Cl^-(n)\right)$$

Bằng thí nghiệm, ta chỉ xác định được $\Delta_{pu}X^o$. Để xác định đại lượng tạo thành của bất kì ion nào, cần phải ấn định theo quy ước các đại lượng tạo thành của một ion tùy chọn. Các quy ước liên quan đến ion $H^+(n)$:

Theo quy ước, ở mọi nhiệt độ :

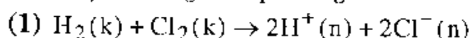
$$\Delta_{tt}H^o\left(H^+(n)\right) = 0 \;;\; \Delta_{tt}G^o\left(H^+(n)\right) = 0$$

$$S^o\left(H^+(n)\right) = 0 \;;\; C_p^o\left(H^+(n)\right) = 0$$

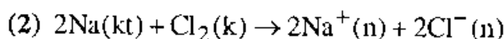
Các đại lượng khác được tính lần lần.

Áp dụng 5

Có hai phản ứng theo phương trình – cân bằng :



(1) $H_2(k) + Cl_2(k) \rightarrow 2H^+(n) + 2Cl^-(n)$



(2) $2Na(kt) + Cl_2(k) \rightarrow 2Na^+(n) + 2Cl^-(n)$

Ở 298K có :

$\Delta_{pu}H_1^o = -334{,}2 kJ.mol^{-1}$; $\Delta_{pu}H_2^o = -814{,}8 kJ.mol^{-1}$

Từ đó suy ra entanpi tạo thành chuẩn các ion clorua và natri.

Entanpi chuẩn của các phản ứng được tính qua entanpi tạo thành chuẩn của các chất phản ứng và các sản phẩm ; từ đó có đẳng thức sau :

$$\Delta_{pu}H_1^o = 2.\Delta_{tt}H^o\left(H^+(n)\right) + 2\Delta_{tt}H^o\left(Cl^-(n)\right) - \Delta_{tt}H^o\left(H_2(k)\right) - \Delta_{tt}H^o\left(Cl_2(k)\right)$$

vì : $\Delta_{tt}H^o\left(H^+(n)\right) = 0$, $\Delta_{tt}H^o\left(H_2(k)\right) = 0$

và $\Delta_{tt}H^o\left(Cl_2(k)\right) = 0$

do đó : $\Delta_{tt}H^o(Cl^-(n)) = 1/2.\Delta_{pu}H_1^o$

$= -167{,}1$ **kJ.mol⁻¹**

$$\Delta_{pu}H_2^o = 2.\Delta_{tt}H^o\left(Na^+(n)\right) + 2.\Delta_{tt}H^o\left(Cl^-(n)\right) - 2.\Delta_{tt}H^o\left(Na(kt)\right) - \Delta_{tt}H^o\left(Cl_2(k)\right)$$

Vì : $\Delta_{tt}H^o\left(Na(kt)\right) = 0$ và $\Delta_{tt}H^o\left(Cl_2(k)\right) = 0$

Do đó :

$$\Delta_{tt}H^o\left(Na^+(n)\right) = 1/2.\Delta_{pu}H_2^o - \Delta_{tt}H^o\left(Cl^-(n)\right)$$

$$= -240{,}3 \text{ kJ.mol}^{-1} .$$

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ Theo định nghĩa, đại lượng phản ứng ở T, p và ξ là đạo hàm riêng của X đối với ξ khi T và p giữ nguyên. Nó được kí hiệu là $\Delta_{pu}X$:

$$\Delta_{pu}X(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial X(T,p,\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Từ định nghĩa, $\Delta_{pu}X$ có thứ nguyên của X được chia cho thứ nguyên của lượng chất (mol).

■ Khi các cấu tử ở trạng thái chuẩn thì đại lượng phản ứng $\Delta_{pu}X$ là đại lượng phản ứng chuẩn $\Delta_{pu}X^o(T)$:

$$\Delta_{pu}X^o(T) = \left(\frac{\partial X^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i . X^o_{m,i}(T)$$

trong đó $X^o_{m,i}(T)$ là đại lượng mol chuẩn của cấu tử B_i.

$\Delta_{pu}X^o$ chỉ là hàm của nhiệt độ, tất cả các cấu tử của hệ đều ở trạng thái chuẩn của chúng.

$\Delta_{pu}X^o$ không phụ thuộc vào độ tiến triển, ngược lại với $\Delta_{pu}X$.

■ Đối với phản ứng theo phương trình cân bằng $\sum_i \nu_i B_i = 0$, người ta định nghĩa :

- **Entanpi phản ứng chuẩn :**

$$\Delta_{pu}H^o(T) = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i H^o_{m,i}(T)$$

- **Entropi phản ứng chuẩn :**

$$\Delta_{pu}S^o(T) = \left(\frac{\partial S^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i S^o_{m,i}(T)$$

Nếu $\Delta_{pu}V(k) > 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) > 0$; nếu $\Delta_{pu}V(k) < 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) < 0$ và nếu $\Delta_{pu}V(k) = 0$, $\Delta_{pu}S^o(T) = 0$.

- **Nhiệt dung phản ứng chuẩn :**

$$\Delta_{pu}C^o_p(T) = \sum_i \nu_i . C^o_{p,m,i}(T)$$

- **Entanpi tự do của phản ứng :**

$$\Delta_{pu}G^o(T) = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i . G^o_{m,i}(T) = \sum_i \nu_i . \mu^o_i(T)$$

với : $$\Delta_{pu}G^o(T) = \Delta_{pu}H^o(T) - T.\Delta_{pu}.S^o(T)$$

■ ĐỊNH LUẬT KIRCHOFF

Đạo hàm theo nhiệt độ của entanpi phản ứng chuẩn bằng nhiệt dung phản ứng chuẩn dưới áp suất không đổi, $\Delta_{pu}C_p^o(T)$:

$$\left(\frac{d\Delta_{pu}H^o(T)}{dT}\right) = \Delta_{pu}C_p^o(T)$$

■ Cũng như vậy, entanpi tự do phản ứng chuẩn $\Delta_{pu}G^o(T)$, và entropi phản ứng chuẩn $\Delta_{pu}S^o(T)$ phụ thuộc vào nhiệt độ :

$$\left(\frac{d\Delta_{pu}S^o(T)}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_{pu}C_p^o(T)}{T} \text{ và } \left(\frac{d\Delta_{pu}G^o(T)}{dT}\right)_p = -\Delta_{pu}S^o(T)$$

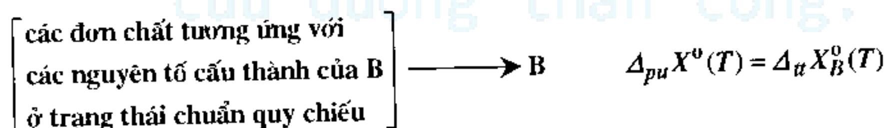
■ ĐỊNH LUẬT GIBBS - HELMHOLTZ

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}(\Delta_{pu}G^o(T)/T)\right)_p = -\frac{1}{T^2}.\Delta_{pu}H^o(T)$$

■ PHẢN ỨNG TẠO THÀNH CHUẨN

Phản ứng tạo thành chuẩn của một chất hóa học, ở nhiệt độ T và ở trạng thái vật lí đã cho, là phản ứng mà trong quá trình đó một mol của chất ấy ở trạng thái chuẩn được tạo thành từ các đơn chất tương ứng với các nguyên tố cấu thành nó, mỗi đơn chất này ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nó ở nhiệt độ T.

■ Đại lượng tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}X^o$ của một chất B là đại lượng của phản ứng tạo thành chuẩn của chất ấy ở nhiệt độ được xem xét :



$$\Delta_{pu}X^o(T) = \Delta_{tt}X_B^o(T)$$

■ Entanpi phản ứng chuẩn và entanpi tự do chuẩn của phản ứng được xác định từ entanpi chuẩn và entanpi tự do tạo thành chuẩn, do đó entropi chuẩn của phản ứng được tính từ entropi tuyệt đối :

$$\Delta_{pu}H^o(T) = \sum_i \nu_i.\Delta_{tt}H_i^o(T) \ ; \ \Delta_{pu}G^o(T) = \sum_i \nu_i.\Delta_{tt}G_i^o(T) \text{ và } \Delta_{pu}S^o(T) = \sum_k \nu_k.S_k^o(T)$$

■ Theo quy ước, ở mọi nhiệt độ :

$$\Delta_{tt}H^o\left(H^+(n)\right) = 0 \ ; \ \Delta_{tt}G^o\left(H^+(n)\right) = 0 \ ; \ S^o(H^+)_n = 0 \ ; \ C_p^o\left(H^+(n)\right) = 0$$

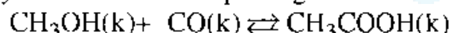
BÀI TẬP

Trong các bài tập dưới đây, có một số bài tập nhằm mục đích ôn lại các khái niệm đã học ở năm thứ nhất và cần thiết cho việc hiểu giáo trình năm thứ hai.
Hằng số khí lí tưởng : $R = 8{,}314 \cdot K^{-1}.mol^{-1}$.

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Entanpi của sự tạo thành và năng lượng liên kết

Ngày nay axit axetic chủ yếu được điều chế bằng cách *cacbonyl hóa* metanol theo phương trình - cân bằng :



$$CH_3OH(k) + CO(k) \rightleftarrows CH_3COOH(k)$$

1) Viết các công thức triển khai của metanol và của axit axetic.
2) Xác định, ở 298K, các entanpi tạo thành chuẩn của metanol và của axit axetic ở thể khí.
3) Từ đó suy ra entanpi phản ứng chuẩn, ở 298K, của sự cacbonyl hóa metanol.
Số liệu ở 298K :

• *Các năng lượng liên kết* ($kJ.mol^{-1}$) :
H - H : 436 ; C - C : 345 ; C - H : 415 ; O = O : 498 ; C - O : 356 ; O - H : 463 ; C = O : 743.

• *Entanpi thăng hoa chuẩn của cacbon :* 717 $kJ.mol^{-1}$;

• *Entanpi tạo thành chuẩn của cacbon monooxit :* -111 $kJ.mol^{-1}$.

2 Sự cháy của glixin

Glixin, hay axit 2-aminoaxetic, công thức $H_2N - CH_2 - COOH$, là một α-aminoaxit ở thể rắn ở nhiệt độ thường.
1) Xác định năng lượng liên kết C = O trong glixin ở 298K.
2) Tính entanpi chuẩn khi đốt cháy glixin rắn ở 298K, biết rằng nó chỉ tạo thành nước, cacbon đioxit và nitơ, tất cả ở thể khí.
3) Người ta thực hiện sự đốt cháy bằng cách cho 150g glixin phản ứng với 4mol oxi.
Tính biến thiên của entanpi của hệ trong quá trình đốt cháy ở 298K.
Số liệu ở 298K :

• *Năng lượng liên kết* ($kJ.mol^{-1}$) :
H - H : 436 ; C - C : 435 ; C - H : 415 ; O = O : 498 ; C - O : 356 ; O - H : 463 ; N ≡ N : 945 ; N - H : 390 ; C - N : 305.

• *Entanpi thăng hoa chuẩn* ($kJ.mol^{-1}$) :
của cacbon : 717 ; của glixin : 176.

• *Entanpi tạo thành chuẩn* ($kJ.mol^{-1}$) :
CO_2(k) : – 394 ; *glixin (kt) :* –504.

(*Theo E.H.S.I.M.* 1987)

3 Nhiệt độ của ngọn lửa đoạn nhiệt

Xác định nhiệt độ tối đa về lí thuyết của sự cháy đẳng áp của cacbon monooxit trong ba trường hợp sau :
a) Với lượng hợp thức của oxi ;
b) Với các chất phản ứng được lấy với lượng mol tương ứng ;
c) Với lượng hợp thức của không khí.
Người ta giả định sự cháy đủ nhanh để có thể được coi là đoạn nhiệt. Không khí được hợp thành bởi một thể tích O_2 và bốn thể tích N_2.
Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn ($kJ.mol^{-1}$) :
CO_2(k) : – 393,51 ; CO(k) : – 110,53.

Nhiệt dung chuẩn ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :
$CO_2 : 44{,}22 + 8{,}79.10^{-3}.T$; $N_2 : 28{,}58 + 3{,}77.10^{-3}.T$;
$O_2 : 29{,}96 + 4{,}18.10^{-3}.T$; $CO : 29{,}31 + 3{,}07.10^{-3}.T$.

(*Theo Central M., 1984*)

4 Sự cháy của một hỗn hợp

Ta xét một hỗn hợp propan C_3H_8 và butan C_4H_{10}. Tỉ trọng của hỗn hợp ở trạng thái khí đối với không khí là $d = 1{,}623$; ở 25°C và dưới áp suất 1,0 bar.
1) Xác định :
a) thành phần thể tích của hỗn hợp ;
b) thể tích không khí cần thiết để đốt cháy hoàn toàn một thể tích V của hỗn hợp.
2) Tính :
a) năng suất tỏa nhiệt của hỗn hợp ở 25°C dưới áp suất 1,0 bar, tính bằng $kJ.m^{-3}$;
b) nhiệt độ lí thuyết của ngọn lửa khi đốt khí với lượng không khí hợp thức. Thừa nhận rằng chỉ có 90% nhiệt tỏa ra do sự cháy được dùng để đốt nóng các sản phẩm của sự cháy.

Số liệu ở 298K :

• *Entanpi chuẩn của sự cháy* ($kJ.mol^{-1}$), *nước thu được là hơi :*
propan : – 2030 ; *butan :* –2640.

• *Nhiệt dung chuẩn* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

$CO_2 : 44,22 + 8,79.10^{-3}.T$; $N_2 : 28,58 + 3,77.10^{-3}.T$;

$H_2O(k)$: $30,54 + 10,29.10^{-3}.T$.

• *Khối lượng riêng của không khí ở* 25^oC *và dưới áp suất 1,0 bar :* $\rho = 1,293\ kg.m^{-3}$.

(*Theo Centrale M étranger*, 1983).

5 Năng lượng mạng lưới

1) Thiết lập một chu trình nhiệt động (chu trình Born - Fajans - Haber), thể hiện sự tạo thành của oxit M_xO_y từ kim loại M và oxi, và từ đó suy ra năng lượng mạng lưới của M_xO_y.

2) Dùng hệ thức thu được tính năng lượng mạng lưới của Na_2O, MgO và Al_2O_3.

Số liệu ở 25^oC :

• *Entanpi tạo thành chuẩn* ($kJ.mol^{-1}$) :
Na_2O : – 415,9 ; MgO : – 601,6 ; Al_2O_3 : – 1676,0.

• *Năng lượng ion hóa chuẩn* ($kJ.mol^{-1}$) :

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$: 492 ; $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$: 2188 ;

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$: 5139.

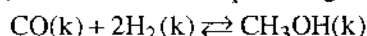
• *Entanpi thăng hoa chuẩn* ($kJ.mol^{-1}$) :
Na : 107,5 ; Mg : 147,1 ; Al : 330.

• *Năng lượng liên kết* ($kJ.mol^{-1}$) : O_2 : 498.

• Năng lượng nhận hai điện tử : ($kJ.mol^{-1}$) : $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$: 710.

6 Tổng hợp metanol

Metanol được điều chế trong công nghiệp với sự có mặt của một chất xúc tác theo phản ứng :



$$CO(k) + 2H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(k)$$

1) Xác định entanpi chuẩn, entropi chuẩn và entanpi tự do chuẩn của phản ứng tổng hợp này ở 298K.

2) Giả định là entanpi chuẩn và entropi chuẩn không phụ thuộc nhiệt độ, xác định entanpi tự do chuẩn của phản ứng này ở 650K.

3) Biểu diễn $\Delta_{pu}H^o(T)$ và $\Delta_{pu}S^o(T)$ cho phản ứng này. Tính các giá trị của chúng ở 650K, rồi tính giá trị của $\Delta_{pu}G^o$ (650K).

Kết luận.

Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn ($kJ.mol^{-1}$), *entropi chuẩn tuyệt đối* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) *và nhiệt dung chuẩn* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

	CO	H_2	$CH_3OH(k)$
Δ_tH^o	-110,5	0	-201,2
S^o	197,7	130,7	238,0
C_p^o	28,6	27,8	8,4 + 0,125T

7 Sự oxi hóa amoniac

1) Viết các phương trình - cân bằng của phản ứng oxi hóa amoniac bằng oxi, các hệ số hợp thức là nguyên và bé nhất :

a) thành nitơ monooxit và nước (hơi) ;

b) thành nitơ và nước (hơi).

2) Tính entanpi và entropi chuẩn cho từng phản ứng ở 298K.

3) Giả định là các đại lượng này không phụ thuộc vào nhiệt độ, biểu diễn entanpi tự do chuẩn của hai phản ứng này theo hàm của *T*.

Biết rằng phản ứng thuận lợi nhất về phương diện nhiệt động là phản ứng có entanpi tự do chuẩn thấp nhất, xác định ở 800^oC phản ứng thuận lợi nhất.

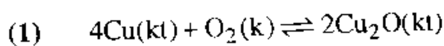
Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn ($kJ.mol^{-1}$) *và entropi chuẩn tuyệt đối* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

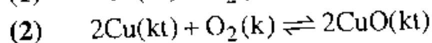
	N_2	O_2	NO	$H_2O(k)$	NH_3
Δ_tH^o	0	0	90	–242	–46
S^o	192	205	211	189	193

8 Từ entanpi tự do tới entanpi và entropi

Ở các nhiệt độ T khác nhau, người ta thu được các giá trị tương ứng của các entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G^o$ liên quan với các phản ứng điều chế đồng (I) và (II) oxit ($\Delta_{pu}H^o$ và $\Delta_{pu}S^o$ được coi là không phụ thuộc *T*) :



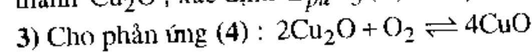
(1) $4Cu(kt) + O_2(k) \rightleftharpoons 2Cu_2O(kt)$



(2) $2Cu(kt) + O_2(k) \rightleftharpoons 2CuO(kt)$

1) Xác định $\Delta_{pu}H_i^o$ và $\Delta_{pu}S_i^o$ của hai phản ứng này; suy ra các biểu thức $\Delta_{pu}G_i^o(T)$.

2) Coi phản ứng (3) là phản ứng dị hợp từ CuO và Cu thành Cu_2O ; xác định $\Delta_{pu}G_3^o(T)$ của phản ứng này.



3) Cho phản ứng (4) : $2Cu_2O + O_2 \rightleftharpoons 4CuO$

Xác định $\Delta_{pu}G_4^o(T)$ cho phản ứng này.

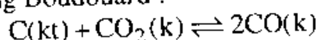
Số liệu :

T(K)	300	800
$\Delta_{pu}G_1^o$ (kJ.mol^{-1})	– 300	– 230
$\Delta_{pu}G_2^o$ (kJ.mol^{-1})	– 260	– 170

(*Theo E.S.T.P.*, 1987)

9 Hệ thức Gibbs - Helmholtz

Cho phản ứng Boudouard :



$$C(kt) + CO_2(k) \rightleftharpoons 2CO(k)$$

$\Delta_{pu}G^o$ (298K) = 120,2 kJ.mol^{-1}

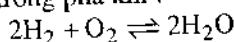
$\Delta_{pu}H^o$ (298K) = 172,5 kJ.mol^{-1}.

1) Thiết lập biểu thức Gibbs - Helmholtz về $\Delta_{pu}H^o(T)$ và $\Delta_{pu}G^o(T)$.

2) Từ đó suy ra $\Delta_{pu}G^o$(400K), giả định là $\Delta_{pu}H^o$ giữ không đổi ở khoảng nhiệt độ xem xét.

10 Tổng hợp nước

Tổng hợp nước trong pha khí :



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

Entanpi tự do chuẩn của phản ứng này được cho (bằng J.mol^{-1}) bởi hệ thức :

$\Delta_{pu}G^o(T) = -495000 + 7{,}80.T.\ln T + 33{,}0.T + 0{,}010.T^2$.

1) Biểu diễn entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o(T)$, entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o(T)$ và nhiệt dung chuẩn $\Delta_{pu}C_p^o(T)$ của phản ứng tổng hợp này.

2) Tính $\Delta_{pu}H^o$ (1500K), $\Delta_{pu}S^o$ (1500K), $\Delta_{pu}C_p^o$ (1500K) và $\Delta_{pu}G^o$ (1500K).

(*Theo E.N.S.I.E.T.A.*, 1987)

11 Từ đá vôi tới vôi sống

Đá vôi chủ yếu tạo bởi canxi cacbonat $CaCO_3$; khi đốt tạo thành canxi oxit hay là vôi sống theo phương trình cân bằng :



$$CaCO_3(kt) \rightleftharpoons CaO(kt) + CO_2$$

1) Xác định entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$, entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o$ và entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G^o$ của phản ứng ở 298K.

2) Viết biểu thức của các đại lượng $\Delta_{pu}H^o(T)$, $\Delta_{pu}S^o(T)$ và $\Delta_{pu}G^o(T)$ theo nhiệt độ.

3) Gọi nhiệt độ nghịch đảo là T_i mà ở đó $\Delta_{pu}G^o(T_i) = 0$. Xác định nhiệt độ nghịch đảo của phản ứng này.

Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1}), entropi chuẩn tuyệt đối S^o(J.K^{-1}.mol^{-1}) và nhiệt dung chuẩn C_p^o(J.K^{-1}.mol^{-1}) :

	CO_2(k)	CaO (kt)	$CaCO_3$(kt)
$\Delta_{tt}H^0$	– 394	– 634	– 1207
S^0	214	40	90
C_p^0	46	48	111

(*Theo E.N.S.I.E.T.A. M.*, 1994)

VẬN DỤNG KIẾN THỨC ĐÃ HỌC

12* Thay đổi trạng thái của thiofen

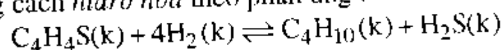
1) Biện minh cho sự kiện trong các bảng dữ kiện $\Delta_{tt}H^o(H_2) = 0$ và $\Delta_{tt}G^o(H_2) = 0$.

2) Tính entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$ và entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G^o$ của phản ứng khi cho bốc hơi một mol thiofen C_4H_4S ở 298K.

3) Tính áp suất hơi bão hòa của thiofen lỏng ở 298K bằng cách sử dụng các biểu thức hóa thế của thiofen lỏng và khí.

4) Tính entropi tuyệt đối của thiofen khí ở 298K.

5) Việc loại bỏ thiofen trong dầu mỏ được thực hiện bằng cách *hidro hóa* theo phản ứng :



$$C_4H_4S(k) + 4H_2(k) \rightleftharpoons C_4H_{10}(k) + H_2S(k)$$

Xác định $\Delta_{pu}H^o$, $\Delta_{pu}G^o$ và $\Delta_{pu}S^o$ ở 298K cho phản ứng này.

Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1}), entropi chuẩn tuyệt đối S^o (J.K^{-1}.mol^{-1}) và entanpi tự do tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}G^o$ (kJ.mol^{-1}) :

	$\Delta_{tt}H^0$	S^0	$\Delta_{tt}G^0$
thiofen (k)	117	-	123
thiofen (l)	80	180	120
butan (k)	− 127	310	− 14
hiđro (k)	0	130	0
hiđro sunfua (k)	− 21	−	− 32

(Theo E.S.T.P., 1995.)

13** Sự sôi của metanol

1) Xác định các entanpi tự do tạo thành chuẩn metanol khí và lỏng, dưới áp suất 1bar, ở $64,7^0C$. Từ đó suy ra vai trò của nhiệt độ này đối với metanol.

2) Thiết lập các hệ thức biểu diễn hàm số theo nhiệt độ của entropi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}S^o(k)$ và $\Delta_{tt}S^o(l)$, và entanpi tự do tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}G^o(k)$ và $\Delta_{tt}G^o(l)$ của metanol khí và metanol lỏng.

3) Giả thiết rằng metanol khí xử sự như một khí lí tưởng và hóa thế của metanol lỏng không phụ thuộc vào áp suất, hãy xác định biểu thức của logarit Nêpe của áp suất hơi bão hòa của metanol theo nhiệt độ. Xác minh biểu thức thu được với $\theta = 64,7^oC$ và xác định nhiệt độ sôi của metanol dưới áp suất 0,050 bar.

Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1}), entropi chuẩn tuyệt đối S^o (J.K^{-1}.mol^{-1}), entanpi tự do tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}G^o$ (kJ.mol^{-1}) và nhiệt dung chuẩn C_p^o(J.K^{-1}.mol^{-1}).

	$\Delta_{tt}H^0$	$\Delta_{tt}G^0$	S^0	C_p^0
metanol (l)	− 238,34	− 166,07	126,6	81,5
metanol (k)	-200,97	-161,72	237,4	43,9
H_2(k)	0	0	130,4	28,8
C(graf)	0	0	5,68	8,57
O_2(k)	0	0	204,8	29,3

14* Đồng phân hóa E-buten-2 thành Z-buten-2

Ta xét ở 298K và dưới áp suất toàn phần 1,0 bar, đồng phân hóa của E-buten-2 thành Z-buten-2.

1) Xác định entanpi tự do chuẩn của phản ứng này.

2) Đầu tiên xét một hệ gồm một mol E-buten-2. Với độ tiến triển ξ của phản ứng, hãy biểu diễn áp suất riêng phần của E-buten-2 và Z-buten-2, và viết biểu thức entanpi tự do G của hệ theo hàm của các hóa thế chuẩn $\mu^o(Z)$ và $\mu^o(E)$ của các cấu tử và độ tiến triển ξ.

3) Biểu diễn entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$ theo $\Delta_{pu}G^o$ và ξ. Xác định giá trị của ξ khi $\Delta_{pu}G = 0$.

4) Biểu diễn dạng của hàm $Y = G - \mu^o(E)$ theo hàm của ξ. Xác định các giá trị của hàm Y và $\Delta_{pu}G$ đối với ξ = 0 và ξ = 1.

Số liệu 298K :

	E-buten-2	Z-buten-2
$\Delta_{tt}H^o$ (298K) (kJ.mol^{-1})	− 10,05	− 5,69
S^o (298K) (J.K^{-1}.mol^{-1})	296,2	300,5

15** Luyện kim urani

Urani thu được từ urani trioxit UO_3 theo một chuỗi các phản ứng với các phương trình - cân bằng sau đây:

(1) $UO_3(kt) + H_2(k) \rightleftharpoons UO_2(kt) + H_2O(k)$

(2) $UO_2(kt) + 4HF(k) \rightleftharpoons UF_4(kt) + 2H_2O(k)$

(3) $UF_4(kt) + 2Ca \rightleftharpoons U + 2CaF_2(kt)$

Thừa nhận rằng entanpi và entropi của phản ứng $\Delta_{pu}H^o$ và $\Delta_{pu}S^o$ là không đổi trong khoảng nhiệt độ không có sự chuyển pha.

Ta gọi là nhiệt độ nghịch đảo đối với một phản ứng là nhiệt độ mà tại đó : $\Delta_{pu}G^o(T) = 0$

1) Tính $\Delta_{pu}G^o(T)$ cho hai phản ứng đầu ; từ đó suy ra các nhiệt độ nghịch đảo của chúng.

2) Với phản ứng thứ ba, thiết lập các hệ thức $\Delta_{pu}G_3^o(T)$ trong ba khoảng nhiệt độ sau :

a) $0^oC < \theta < 839^oC$; b) $839^oC < \theta < 1132^oC$;

c) $1132^oC < \theta < 1300^oC$; để xem xét sự nóng chảy của canxi và urani.

3) Ở *chương* 3, ta sẽ thấy một phản ứng xảy ra càng dễ dàng khi entanpi tự do chuẩn của phản ứng càng

âm. Hãy chỉ ra cho từng phản ứng (1), (2) hoặc (3) ở khoảng nhiệt độ nào là thích hợp để cho phản ứng xảy ra dễ dàng.

Số liệu ở 298K :

Entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o (kJ.mol^{-1})$, *entropi chuẩn tuyệt đối* $S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})$:

	UO_3	H_2	UO_2	H_2O	HF	UF_4	Ca	U	CaF_2
$\Delta_{tt}H^0$	-1264	0	-1130	-242	-269	-1854	0	0	-1215
S^0	98,6	130,6	77,8	188,8	173,5	151,1	41,6	50,3	68,9

- *Với canxi :* $\theta_{nc} = 839^oC$ *và* $\Delta_{nc}H^0 = 9,2kJ.mol^{-1}$.
- *Với urani :* $\theta_{nc} = 1132^oC$ *và*

$\Delta_{nc}H^0 = 12,1kJ.mol^{-1}$.

SỰ TIẾN TRIỂN CỦA MỘT HỆ VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

3

Mở đầu

Khi xét một hệ bao gồm nhiều cấu tử hóa - lí, hai câu hỏi được đặt ra :

- *Hệ này có tiến triển không, và nếu có, thì theo hướng nào ?*
- *Trạng thái cân bằng như thế nào, nghĩa là thành phần một pha tại cân bằng ra sao ?*

Ở năm thứ nhất, hệ thức Guldberg và Waage và biểu thức Nernst cho phép ta trả lời các câu hỏi này đối với dung dịch nước.

Việc áp dụng nguyên lí thứ hai của nhiệt động học sẽ cho phép ta xác định mọi hệ các điều kiện tiến triển hoặc cân bằng, trạng thái cân bằng tương ứng trong trường hợp riêng trong đó sự tiến triển không xảy ra nữa.

Phù hợp với chương trình, chúng tôi sẽ giới hạn việc nghiên cứu vào các hệ kín có chuyển hóa hóa học :

- *Hệ được tạo thành từ các pha đồng thể mà áp suất và nhiệt độ là đồng nhất ;*
- *Hệ cân bằng với môi trường bên ngoài ở áp suất P_n và ở nhiệt độ T_n.*

Trong chương này, chúng ta sẽ nghiên cứu chủ yếu là các hệ một phản ứng hóa học. Việc phân tích chi tiết các hệ trong đó các phản ứng xảy ra đồng thời hoặc kế tiếp và các bài tập loại này chủ yếu sẽ được xét ở chương 4.

MỤC TIÊU

- Biết được định nghĩa ái lực hóa học $\mathcal{A}$ của một hệvà biết cách liên kết đại lượng này với sự phát sinh entropi đi kèm một phản ứng hóa học.
- Biết được tiêu chuẩn tiến triển của một hệ nhờ ái lực hóa học $\mathcal{A}$ hay của entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$.
- Biết được định nghĩa hằng số cân bằng nhiệt động K^o, và biết cách biểu diễn nó theo tính chất của hệ nghiên cứu.
- Biết cách biểu diễn và sử dụng hệ thức Van't Hoff.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

- Các định nghĩa của entanpi tự do G và của entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$; biểu thức vi phân dG (*xem chương* 1 *và* 2).
- Các biểu thức hóa thế của cấu tử khí, lỏng hoặc rắn trong hỗn hợp lí tưởng (*xem chương* 1).
- Hệ thức Gibbs - Helmoltz (*xem chương* 1 *và* 2).
- Hệ thức Guldberg và Waage.

1 Điều kiện tiến triển cân bằng

1.1. Ái lực hóa học của hệ một phản ứng hóa học

1.1.1. Định nghĩa

Ta xét một hệ kín trong đó diễn ra một phản ứng hóa học duy nhất theo phương trình - cân bằng :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0$$

Vi phân của entanpi tự do G được viết (*xem* **I.29**) :

$$dG = V.dp - S.\,dT + \sum_i \mu_i.dn_i$$

tức là khi sử dụng biến số độ tiến triển :

$$dG = V.dp - S.dT + \sum_i \nu_i.\mu_i.d\xi \qquad \textbf{(III.1)}$$

Theo định nghĩa :

Ái lực hóa học $\mathscr{A}(\xi)$ của hệ trong đó xảy ra một phản ứng hóa học theo phương trình - cân bằng $\sum_i \nu_i B_i = 0$, khi độ tiến triển của phản ứng bằng ξ là :

$$\mathscr{A}(T,p,\xi) = -\left(\frac{\partial G(T,p,\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_i \nu_i.\mu_i(T,p,\xi) \qquad \textbf{(III.2)}$$

Kết hợp các hệ thức (**II.21**) và (**III.2**), ta được :

$$\mathscr{A}(T, p, \xi) = -\Delta_{pu}G(T,p,\xi) \qquad \textbf{(III.3)}$$

và $$dG = V.dp - S.dT - \mathscr{A}.d\xi \qquad \textbf{(III.4a)}$$

hoặc : $$dG = V.dp - S.dT + \Delta_{pu}G.d\xi \qquad \textbf{(III.4b)}$$

Ái lực hóa học chuẩn $\mathscr{A}^o(T)$ là giá trị của ái lực khi mọi cấu tử các chất phản ứng và các sản phẩm, đều ở trạng thái chuẩn (*)

$$\mathscr{A}^o(T) = -\Delta_{pu}G^o(T) = -\sum_i \nu_i.\mu_i(T) \qquad \textbf{(III.5)}$$

$\mathscr{A}(T,p,\xi)$ và $\mathscr{A}^o(T)$ được biểu diễn bằng $J.mol^{-1}$.

(*) Ái lực hóa học $\mathscr{A}$ và ái lực hóa học chuẩn $\mathscr{A}^o$ của một hệ chỉ có thể xác định được khi phương trình – cân bằng của phản ứng chính xác.

1.1.2. Hệ thức giữa ái lực và entropi phát sinh nội tại

Lấy vi phân hệ thức (**I.15**) xác định entanpi tự do G của hệ trong đó diễn ra một biến đổi hóa - lí (phản ứng hóa học, thay đổi pha) thuận nghịch hoặc không :

$$dG = d(H - T.S) = dH - T.dS - S.dT$$

Hoặc : $$dH = d(U + p.V) = dU + p.dV + V.dp$$

với : $$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \; (**)$$

tức là : $$dG = \delta Q + \delta W + \delta W' + p.dV + V.dp - T.dS - S.dT$$

Trong trường hợp công chỉ là của các lực áp suất, δW' = 0.

Ngoài ra, ta giả thiết rằng sự trao đổi nhiệt và công giữa hệ với bên ngoài là thuận nghịch, hệ và môi trường khi đó là cân bằng nhiệt ($T = T_n$) và cân bằng cơ học ($p = p_n$).

(**) δW là công của lực áp suất ; δW' là công của tất cả các lực khác.

Nguyên nhân có thể duy nhất để hệ tiến triển không thuận nghịch là biến đổi hóa - lí. Trong các điều kiện đó :

$$\delta W = -p_e.\mathrm{d}V = -p.\mathrm{d}V$$

và
$$\mathrm{d}S = \delta S_i + \delta S_e = \delta S_i + \frac{\delta Q}{T}$$

tức là :
$$\delta Q = T.\mathrm{d}S - T.\delta S_i$$

trong đó δS_i biểu thị entropi phát sinh của hệ trong quá trình chuyển hóa không thuận nghịch.

Biểu thức tổng quát của dG khi đó được viết lại :

$$\mathrm{d}G = T.\mathrm{d}S - T.\delta S_i - p.\,\mathrm{d}V + V.\mathrm{d}p - T.\mathrm{d}S - S.\mathrm{d}T$$

tức là :
$$\mathrm{d}G = V.\,\mathrm{d}p - S.\mathrm{d}T - T.\delta S_i \qquad \textbf{(III.6)}$$

Khi đồng nhất các biểu thức **(III.4)** và **(III.6)** ta có :

$$-\Delta_{pu}G.\mathrm{d}\xi = \mathcal{A}.\mathrm{d}\xi = T.\delta S_i \qquad \textbf{(III.7)}$$

1.2. Điều kiện tiến triển và cân bằng

■ Điều kiện tiến triển

Theo nguyên lí thứ hai của Nhiệt động học, nếu hệ cân bằng thì tiến triển là không thuận nghịch trong quá trình phản ứng hóa - lí. Sự sinh entropi phải là dương (*xem chương* I §2.2) ; với một biến đổi cơ bản :

$$\delta S_i > 0$$

Hệ thức **(III.7)** chỉ ra rằng điều kiện tiến triển của hệ là tự nhiên (*):

$$\mathcal{A}\,.\,\mathrm{d}\xi > 0 \qquad \textbf{(III.8a)}$$

hay là :
$$\Delta_{pu}G.\mathrm{d}\xi < 0 \qquad \textbf{(III.8b)}$$

Chiều tiến triển được xác định bởi dấu của $\mathrm{d}\xi$ (**), do đó cũng được xác định bởi dấu của $\mathcal{A}$ hay của $\Delta_{pu}G$.

Một hệ mà ái lực hóa học dương, có khuynh hướng tiến triển theo chiều làm tăng độ tiến triển ($\mathrm{d}\xi > 0$), nghĩa là theo chiều thuận $\xrightarrow{1}$.

Ngược lại, nếu ái lực hóa học âm, hệ có khuynh hướng tiến triển theo chiều nghịch $\xleftarrow{2}$.

Từ đó kết luận :

- **Nếu $\mathcal{A} > 0$, thì $\mathrm{d}\xi > 0$: tiến triển tự nhiên theo chiều $\xrightarrow{1}$.**
- **Nếu $\mathcal{A} < 0$, thì $\mathrm{d}\xi < 0$: tiến triển tự nhiên theo chiều $\xleftarrow{2}$.**

■ Điều kiện cân bằng

Một hệ còn tiến triển chừng nào mà tiêu chuẩn $\mathcal{A}.\mathrm{d}\xi > 0$ còn được thỏa mãn. Nó sẽ ngừng tiến triển :

- Nếu $\mathcal{A}$ triệt tiêu : hệ lúc đó ở cân bằng vật lí và cân bằng hóa học ;
- Nếu ξ đạt tới một trong các cận của nó ; chất phản ứng thiếu đã hoàn toàn bị tiêu thụ, hệ ở cân bằng vật lí, nhưng không cân bằng hóa học.

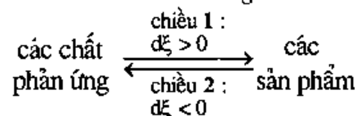
(*) *Như chúng tôi đã chỉ ra thuật ngữ* "tự nhiên" *là ưu việt hơn là thuật ngữ* "tự phát", *thường được dùng trong trường hợp này, nhằm không làm cho ta tưởng rằng sự tiến triển này nhất thiết phải nhanh do đó mà có thể quan sát được ngay lập tức.*

(**) *Theo định nghĩa :*

$$\mathrm{d}\xi = \frac{\mathrm{d}n_i}{V_i}$$

Nếu phản ứng tiến triển theo chiều $\xrightarrow{1}$, n_i *tăng đối với sản phẩm,* $\mathrm{d}\xi$ *khi đó dương. Ngược lại, nếu phản ứng tiến triển theo chiều* $\xleftarrow{2}$, n_i *tăng đối với chất phản ứng ; vì* V_i *lúc đó âm,* $\mathrm{d}\xi$ *âm.*

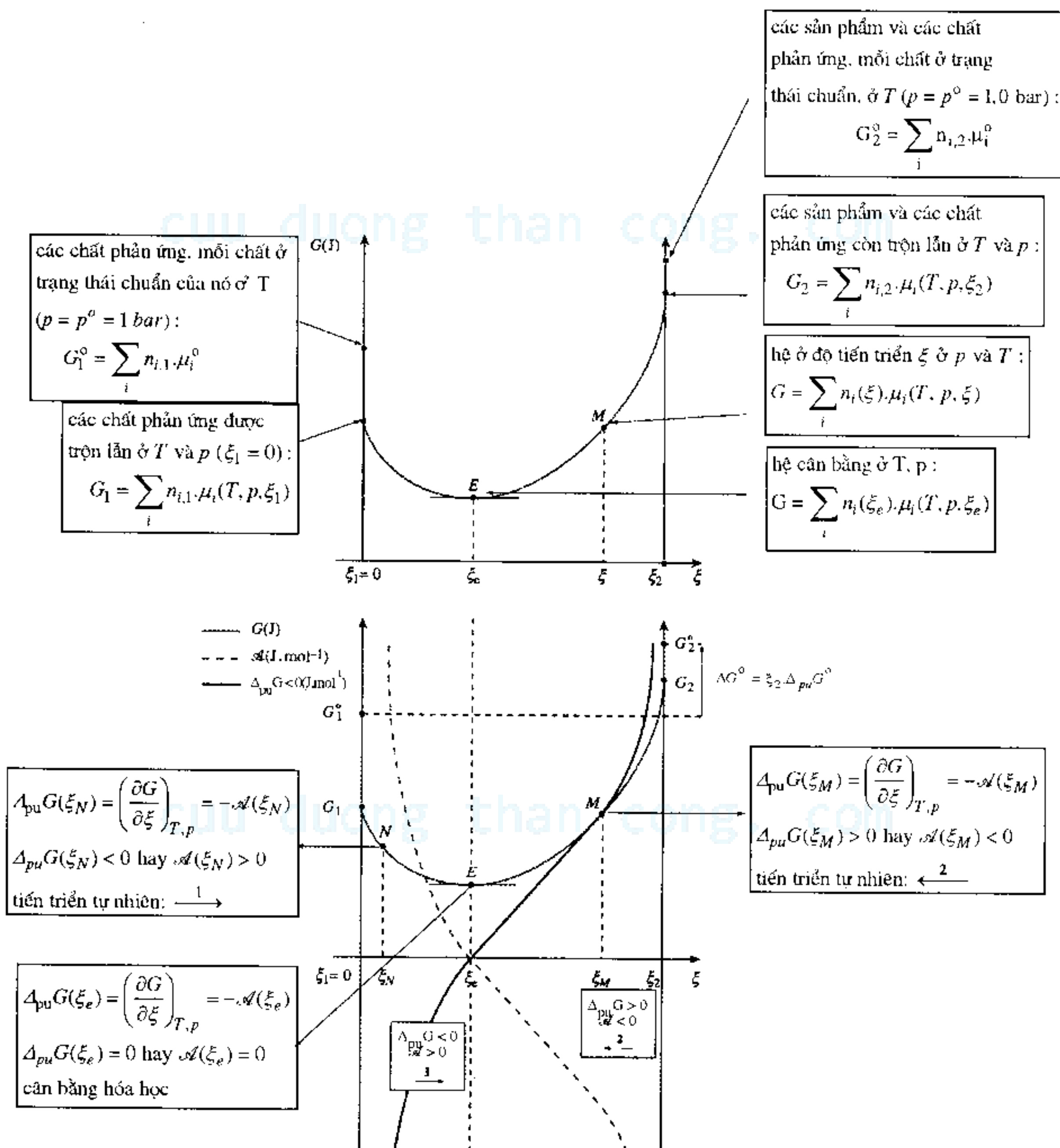
Từ đó có biểu đồ tổng kết :



Khi một hệ, nơi đang xảy ra một phản ứng hóa học, ở trạng thái cân bằng hóa học, thì ái lực hóa học của nó đối với phản ứng này bằng không, hoặc entanpi tự do của phản ứng hóa học bằng không.
Ở cân bằng :

$$\mathcal{A} = 0 \qquad \text{(III.9a)} \qquad \text{hay :} \qquad \Delta_{pu}G = 0 \qquad \text{(III.9b)}$$

Tư liệu 1 tóm tắt các kết quả trên.



Tư liệu 1. *Các điều kiện tiến triển tự nhiên và cân bằng của một hệ là nơi xảy ra một phản ứng hóa học :* ***a)*** *ý nghĩa của G (ξ) ;* ***b)*** *sự tiến triển của hệ tùy thuộc vào G(ξ) (vạch liền), vào $\Delta_{pu}G(\xi)$ (đường liền) hay vào $\mathcal{A}(\xi)$ (đường chấm chấm).*

1.3. Trường hợp hệ xảy ra nhiều phản ứng đồng thời

Giả sử trong hệ xảy ra nhiều phản ứng đồng thời theo các phương trình - cân bằng $\sum \nu_{i,j}.B_i = 0$ với sự tham gia của các cấu tử (*) giống nhau hoặc khác nhau, chỉ số i chỉ cấu tử và chỉ số j chỉ phản ứng đương xét. Đối với mỗi phản ứng này, có thể định nghĩa một độ tiến triển ξ_j.

Vậy các điều kiện tiến triển và cân bằng của hệ là gì ?

Các đẳng thức (**III.4**) và (**III.5**) trở thành :

$$dG = V.dp - S.dT - \sum_j \mathcal{A}_j.d\xi_j \qquad \textbf{(III.10a)}$$

và :

$$dG = V.dp - S.dT + \sum_j \Delta_{pu}G_j.d\xi_j \qquad \textbf{(III.10b)}$$

trong đó $\mathcal{A}_j(T,p,\xi) = -\Delta_{pu}G_j(T,p,\xi) = -\sum_i \nu_{i,j}.\mu_i(T,p,\xi)$ là ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng j (**).

Đồng nhất các hệ thức (**III.6**) và (**III.10**), ta có :

$$\sum_j \mathcal{A}_j.d\xi_j = -\sum_j \Delta_{pu}G_j.d\xi_j = T.\delta S_i \qquad \textbf{(III.11)}$$

Điều kiện tiến triển của hệ khi đó là :

$$\sum_j \mathcal{A}_j.d\xi_j > 0 \qquad \textbf{(III.12a)}$$

hay là :

$$\sum_j \Delta_{pu}G_j.d\xi_i < 0 \qquad \textbf{(III.12b)}$$

Điều kiện cân bằng được cho bởi $\delta S_i = 0$, và bất kể các giá trị của các $d\xi_j$ là như thế nào ; theo hệ thức (**III.11**), điều đó tương đương với :

$$\sum_j \mathcal{A}_j.d\xi_j = -\sum_j \Delta_{pu}G_j.d\xi_j = 0$$

Điều này chỉ được xác minh, với $d\xi_j$ bất kì, nếu đối với tất cả các phản ứng :

$$\mathcal{A}_j(T,p,\xi_{j,e}) = -\Delta_{pu}G_j(T,p,\xi_{j,e}) = -\sum_i \nu_{i,j}.\mu_i(T,p,\xi_{j,e}) = 0$$

Một hệ, nơi xảy ra nhiều phản ứng, sẽ ở trạng thái cân bằng nếu ái lực hóa học của hệ đó đối với từng phản ứng là bằng không.

∀j : $$\mathcal{A}_j = -\Delta_{pu}G_j = -\sum_i \nu_{i,j}.\mu_i = 0 \qquad \textbf{(III.13)}$$

Chú ý :

Áp dụng cho cân bằng giữa các pha (các pha rắn, lỏng, hơi...) của chất nguyên chất, hệ thức (**III.13**) *cho phép tìm lại được hệ thức* (***I.63***) *:*

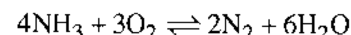
$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) = ... = \mu_i(T,p) = ... = \mu_n(T,p)$$

thể hiện sự bằng nhau của các hóa thế của chất nguyên chất được xét trong từng pha ở cân bằng.

► **Luyện tập : Bài tập 1.**

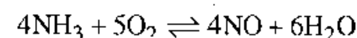
(*) *Như vậy, chẳng hạn khi ta trộn amoniac* NH_3 *và oxi có thể tạo thành :*

- *hoặc là nitơ và nước, theo :*



$4NH_3 + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 6H_2O$

- *hoặc là nitơ monooxit và nước, theo :*



$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O$

(**) *Như đã chỉ ra ở mục 1, ở đây nhất thiết phải xác định ái lực hóa học của hệ* ***đối với một phản ứng hóa học*** *mà ta đã xác định rõ phương trình – cân bằng ; vậy là một hệ nhiều phản ứng hóa học có nhiều ái lực hóa học.*

Hóa thế của mỗi cấu tử phụ thuộc vào tất cả các phản ứng hóa học.

2 Cân bằng hóa học

2.1. Biểu thức của ái lực hóa học

Ta xét hệ một phản ứng hóa học theo phương trình - cân bằng $\sum \nu_i.B_i = 0$; theo định nghĩa, ái lực hóa học $\mathcal{A}(T, p, \xi)$ của hệ đối với phản ứng này bằng (*xem* **III.2**) :

$$\mathcal{A}(T,p,\xi) = -\sum_i \nu_i.\mu_i(T,p,\xi) = -\Delta_{pu}G(T,p,\xi)$$

Ở *chương* 1, ta đã chứng minh là hóa thế của mọi cấu tử được biểu diễn bằng hệ thức :

$$\mu_i = \mu_i^{o} + RT.\ln a_i$$

trong đó a_i là hoạt độ của cấu tử B_i.

Hệ thức (**III.2**) lúc đó được viết lại :

$$\mathcal{A} = -\Delta_{pu}G = -\sum_i \nu_i.\mu_i^{o} - RT.\sum_i \nu_i.\ln a_i$$

tức là : $$\mathcal{A} = -\Delta_{pu}G = -\sum_i \nu_i.\mu_i^{o} - RT.\ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \qquad \textbf{(III.14)}$$

Ta làm rõ các số hạng trong biểu thức này :

• $-\sum \nu_i.\mu_i^{o}$ xác định ái lực hóa học chuẩn (xem **III.5**) ; đó là đại lượng ngược dấu của entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^{o}$ ở nhiệt độ T :

$$-\sum_i \nu_i.\mu_i^{o}(T) = \mathcal{A}^{o}(T) = -\Delta_{pu}G^{o}(T)$$

• $\prod_i a_i^{\nu_i}$ được gọi là **tỉ số của phản ứng** hay là **tích số của các hoạt độ;** nó thường được kí hiệu là **Q** hoặc là Π.

Phương trình (**III.14**) trở thành :

$$\mathcal{A}(T,p,\xi) = \mathcal{A}^{o}(T) - RT.\ln Q(T,p,\xi) \qquad \textbf{(III.15a)}$$

hay là : $$\Delta_{pu}G(T,p,\xi) = \Delta_{pu}G^{o}(T) + RT.\ln Q(T,p,\xi) \qquad \textbf{(III.15b)}$$

với : $$\mathbf{Q}(T,p,\xi) = \prod_i \left(a_i(T,p,\xi)\right)^{\nu_i} \qquad \textbf{(III.16)}$$

2.2. Hằng số cân bằng $K^{o}(T)$

Ở cân bằng, hóa thế và entanpi tự do của phản ứng là bằng không :

$$\mathcal{A}(T,p,\xi_e) = \mathcal{A}^{o}(T) - RT.\ln Q_{cb} = 0 \qquad \textbf{(III.17a)}$$

$$\Delta_{pu}G(T,p,\xi_e) = \Delta_{pu}G^{o}(T) + RT.\ln Q_{cb} = 0 \qquad \textbf{(III.17b)}$$

Theo định nghĩa, Q_{cb}, giá trị của tỉ số của phản ứng cân bằng ở nhiệt độ T, là hằng số cân bằng nhiệt động $K^{o}(T)$ ở nhiệt độ đó (*) :

$$Q_{cb}(T) = K^{o}(T) \qquad \textbf{(III.18)}$$

và $$RT.\ln K^{o}(T) = -\Delta_{pu}G^{o}(T) = \mathcal{A}^{o}(T) \qquad \textbf{(III.19)}$$

(*) *$K^{o}(T)$ được gọi là* **hằng số cân bằng nhiệt động** *hay* **hằng số cân bằng chuẩn** *hoặc đơn giản là* **hằng số cân bằng**.

Hóa thế chuẩn μ_i^0 của cấu tử B_i chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ ; ái lực hóa học chuẩn $\mathcal{A}^0$ và entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^0$ cũng vậy. Cho nên :

Hằng số cân bằng $K^0(T)$ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ :

$$K^0(T) = e^{(\mathcal{A}^0(T)/RT)} = e^{(-\Delta_{pu}G^0(T)/RT)} \qquad \text{(III.20)}$$

Theo định nghĩa (tư liệu **2**).

Người ta gọi nhiệt độ nghịch đảo T_i là nhiệt độ mà $K^0(T_i) = 1$; đó là nhiệt độ mà tại đó :

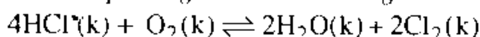
$$-\Delta_{pu}G^0(T_i) = \mathcal{A}^0(T_i) = 0$$

giá trị của $\mathcal{A}^0(T)$	< 0	0	> 0
giá trị của $\Delta_{pu}G^0(T)$	> 0	0	< 0
giá trị của $K^0(T)$	< 1	1	> 1

Tư liệu 2. *Các giá trị tương đối của $\Delta_{pu}G^0(T)$ hay là của $\mathcal{A}^0(T)$ và của $K^0(T)$.*

Áp dụng 1

Tính hằng số nhiệt động ở 298K của cân bằng Deacon với phương trình – cân bằng :



$$4HCl(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2H_2O(k) + 2Cl_2(k)$$

Số liệu ở 298K :

Các cấu tử	HCl (k)	O_2(k)	H_2O(k)	Cl_2(k)
$\Delta_{pu}H^0$(kJ.mol^{-1})	– 92,3	0	– 241,8	0
S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})	186,8	205,0	188,7	223,0

Với phản ứng này :

$$\Delta_{pu}G^0(298K) = \Delta_{pu}H^0(298K) - 298.\Delta_{pu}S^0(298K)$$

với :

$$\Delta_{pu}H^0(298K) = 2 \times (-241,8) - 4 \times (-92,3)$$
$$= -114,4 \ kJ.mol^{-1}$$

và

$$\Delta_{pu}S^0(298K) = 2 \times 223,0 + 2 \times 188,7 - 205 - 4 \times 186,8$$
$$= -128,8 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

từ đó : $\Delta_{pu}G^0 \ (298K) = -76,0 \ kJ.mol^{-1}$

và $K^0(298K) = e^{(-\Delta_{pu}G^0/RT)}$

$$= e^{(76,0.10^3/(8,314 \times 298))}$$

tức là : $\mathbf{K^0(298K) = 2,11.10^{13}}$

2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với $K^0(T)$

Việc áp dụng hệ thức Gibbs - Helmholtz (**I.21**) cho các đại lượng chuẩn của phản ứng cho phép ta viết (*xem* **II.26**) :

$$\left(\frac{\partial(\Delta_{pu}G^0(T)/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{pu}H^0(T)}{T^2}$$

Với sự trợ giúp của hệ thức :

$$\Delta_{pu}G^0(T) = -RT.\ln K^0(T) \qquad \text{(III.21)}$$

biểu thức (**II.26**) được viết lại :

$$\left(\frac{\partial(-R.\ln K^0(T))}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{pu}H^0(T)}{T^2}$$

dẫn tới **hệ thức đẳng áp của Van't Hoff :**

$$\left(\frac{\partial(\ln K^0(T))}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{pu}H^0(T)}{RT^2} \qquad \text{(III.22)}$$

Hệ thức này thể hiện biến thiên của K^0 với nhiệt độ tùy theo bản chất của phản ứng được xét.

Khi nhiệt độ tăng, hằng số cân bằng nhiệt động $K^{0}(T)$:

- **tăng đối với một phản ứng thu nhiệt ($\Delta_{pu}H^{0} > 0$) ;**
- **giảm đối với một phản ứng phát nhiệt ($\Delta_{pu}H^{0} < 0$).**

Tích phân của hệ thức **(III.22)** cho :

$$\ln K^{0}(T_2) - \ln K^{0}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{pu}H^{0}(T)}{RT^2}.dT \qquad \textbf{(III.23)}$$

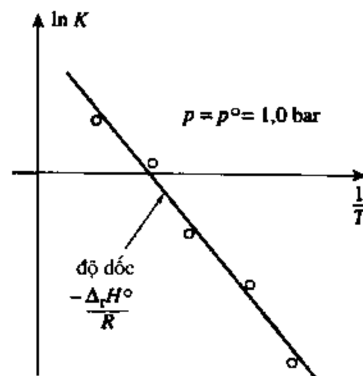
Khi khoảng nhiệt độ $[T_1;T_2]$ là rất nhỏ, entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^{0}$ có thể được coi là không đổi ; phương trình **(III.23)** khi đó đơn giản hóa thành :

$$\ln K^{0}(T_2) - \ln K^{0}(T_1) = \frac{\Delta_{pu}H^{0}}{R}.\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

tức là : $$\mathbf{\ln K^{0}(T_2) - \ln K^{0}(T_1) = -\frac{\Delta_{pu}H^{0}}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \qquad \textbf{(III.24)}$$

Hệ thức sau cùng này rất có ích :

- để tính $K^{0}(T_2)$ khi biết $K^{0}(T_1)$ và entanpi chuẩn của phản ứng, được giả định là không đổi ở khoảng $[T_1;T_2]$;
- để xác định entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^{0}$ được giả định là không đổi ở khoảng $[T_1;T_2]$, khi biết $K^{0}(T)$ ở các nhiệt độ khác nhau (*tư liệu 3*).



Tư liệu 3. *Xác định $\Delta_{pu}H^{0}$ từ các giá trị của $K^{0}(T)$ đã biết ở các nhiệt độ khác nhau.*
Đồ thị $\ln K^{0} = f(1/T)$ là một đường thẳng có độ dốc $-\Delta_{pu}H^{0}/R$.

Áp dụng 2

Với cân bằng $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, K^{0} (320K) = 0,674. *Ở khoảng* [300K ; 320K], *entanpi chuẩn của phản ứng này có thể được coi là không đổi :*

$$\Delta_{pu}H^{0} = 57{,}0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

1) *Xác định* K^{0} (300K).

2) *Từ đó suy ra entropi chuẩn của phản ứng này, entropi được giả định là không đổi ở khoảng* [300K ; 320K].

1) Entanpi chuẩn của phản ứng được nghiên cứu, có thể được coi là không đổi ở khoảng [300K ; 320K], tích phân của hệ thức đẳng áp Van't Hoff cho :

$$\ln K^{0}(T_2) - \ln K^{0}(T_1) = -\frac{\Delta_{pu}H^{0}}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

tức là :

$$\ln K^{0}(300K) = \ln K^{0}(320K) - \frac{57.10^3}{8{,}314}.\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{320}\right)$$

từ đó : $\mathbf{K^{0}}$ **(300K) = 0,162**

Phản ứng là thu nhiệt, $K^{0}(T)$ tăng với nhiệt độ.

2) Entropi chuẩn của phản ứng được giả định là không đổi, nên có thể được tính ở nhiệt độ này hay nhiệt độ kia của khoảng nhiệt độ :

$$\Delta_{pu}S^{0} = \frac{\Delta_{pu}H^{0} - \Delta_{pu}G^{0}(T_1)}{T_1} = \frac{\Delta_{pu}H^{0}}{T_1} + R.\ln K^{0}(T_1)$$

từ đó : $\mathbf{\Delta_{pu}S^{0} = 175 J.K^{-1}.mol^{-1}}$

cũng vậy :

$$\Delta_{pu}S^{0} = \frac{\Delta_{pu}H^{0}}{T_2} + R.\ln K^{0}(T_2) = 175 \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Chú ý : Việc tính $\Delta_{pu}S^{0}$ ngay cả nếu không được yêu cầu, là một minh chứng tốt cho tính chính xác của việc tính $K^{0}(T_2)$.

2.4. Tính chất của hệ và các biểu thức của K^o

Từ các hệ thức **(III.16)** và **(III.18)** có thể biểu diễn $K^0(T)$ theo hoạt độ của các cấu tử ở cân bằng :

$$K^o(T) = \prod_i (a_i)_{cb}^{\nu_i} \qquad \textbf{(III.25)}$$

Hệ thức này là **hệ thức Guldberg và Waage**, còn được gọi là *định luật tác dụng khối lượng*, mặc dù không có một khối lượng và cũng chẳng có một tác dụng nào xảy ra. Ta hãy quan sát $K^0(T)$ được biểu diễn như thế nào theo bản chất của hệ.

2.4.1. Các hệ một pha khí

■ Biểu thức theo áp suất riêng phần

Giả sử các khí là lí tưởng, hoạt độ a_i của khí B_i có thể biểu thị theo áp suất riêng phần p_i (*xem chương* 1, §4.5.2) :

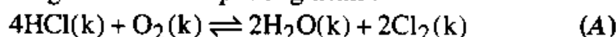
$$a_i = \frac{p_i}{p^o}$$

Khi kí hiệu p_{icb} là áp suất riêng phần của cấu tử B_i ở cân bằng, hệ thức Guldberg và Waage viết là : (*)

$$K^o(T) = \prod_i \left(\frac{p_{i,cb}}{p^o}\right)^{\nu_i} \qquad \textbf{(III.26)}$$

(*) Biểu thức của $K^0(T)$ theo áp suất riêng phần thường được kí hiệu là $K_p^0(T)$, hay đơn giản là $K_p(T)$.

Thí dụ : Với cân bằng Deacon theo phương trình :



$$4HCl(k) + O_2(k) \rightleftharpoons 2H_2O(k) + 2Cl_2(k) \qquad \textbf{(A)}$$

$$K_A^o(T) = K_p(T) = \frac{p(H_2O)_{cb}^2 . p(Cl_2)_{cb}^2 . p^o}{p(HCl)_{cb}^4 . p(O_2)_{cb}}$$

■ Biểu thức theo số mol vật chất

Thường là thú vị khi biểu diễn các áp suất riêng phần theo số mol :

$$p_i = \frac{n_i}{n}.p \text{ , với } n = \sum_i n_i \text{ và } p = \sum_i p_i$$

Khi đó :

$$K^o(T) = \prod_i (n_{i,cb})^{\nu_i} . \left(\frac{p}{n.p^o}\right)^{\Delta_{pu}V} \qquad \textbf{(III.27)}$$

bằng cách viết :

$$\Delta_{pu}V = \sum_i \nu_i$$

Với phản ứng **(A)** :

$$\Delta_{pu}V = -1 \text{ và } K_A^o(T) = \frac{n(H_2O)_{cb}^2 . n(Cl_2)_{cb}^2}{n(HCl)_{cb}^4 . n(O_2)_{cb}} . \left(\frac{p}{n.p^o}\right)^{-1}$$

Các khí được giả định là lí tưởng, $p_i = n_i . \frac{RT}{V}$; từ đó có một biểu thức khác của $K^o(T)$:

$$K^o(T) = \prod_i (n_{i,cb})^{\nu_i} . \left(\frac{RT}{V.p^o}\right)^{\Delta_{pu}V} \qquad \textbf{(III.28)}$$

Với phản ứng (A) :

$$K_A^o(T) = \frac{n(H_2O)_{cb}^2 . n(Cl_2)_{cb}^2}{n(HCl)_{cb}^4 . n(O_2)_{cb}} . \left(\frac{RT}{V.p^o}\right)^{-1}$$

Số mol của một chất được biểu diễn một cách dễ dàng theo độ tiến triển ξ, các hệ thức **(III.27)** và **(III.28)** cho phép liên kết ξ với $K^o(T)$.

■ Biểu thức theo phân số mol

Khi ghi $x_i = \frac{n_i}{n}$, biểu thức (**III.27**) được viết lại :

$$K^o(T) = \prod_i \left(x_{i,cb}\right)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta_{pu}V} \qquad \text{(III.29)}$$

tức là : $K^o(T) = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta_{pu}V}$, khi kí hiệu $K_x = \prod_i \left(x_{i,cb}\right)^{\nu_i}$

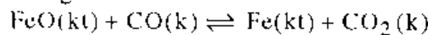
Đối với phản ứng (A) : $K_A^o(T) = \frac{x(H_2O)_{cb}^2 . x(Cl_2)_{cb}^2}{x(HCl)_{cb}^4 . x(O_2)_{cb}} \cdot \left(\frac{p}{p^o}\right)^{-1}$

Chú ý : K_x không phải là hằng số cân bằng, thực sự nó phụ thuộc vào T và p.

2.4.2. Các hệ khí với sự có mặt của các pha ngưng tụ nguyên chất

Ở *mục* 4.7 của *chương* 1 ta đã chứng minh rằng một chất ngưng tụ nguyên chất duy nhất trong pha của nó, có hoạt độ bằng 1 ; như vậy hoạt độ này không xuất hiện trong biểu thức $K^o(T)$ (*).

Thí dụ : Trong lò cao, cacbon monooxit khử sắt (II) oxit theo phản ứng có phương trình - cân bằng :



$$FeO(kt) + CO(k) \rightleftharpoons Fe(kt) + CO_2(k)$$

Với cân bằng này :

$$K^o(T) = \frac{a(Fe)_{cb} . a(CO_2)_{cb}}{a(FeO)_{cb} . a(CO)_{cb}}, \text{ tức là : } K^o(T) = \frac{p(CO_2)_{cb}}{p(CO)_{cb}}$$

2.4.3. Hỗn hợp ngưng tụ lí tưởng

Trong một hỗn hợp ngưng tụ lí tưởng, hóa thế được viết là (*xem* **I.59**) :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT . \ln x_i$$

x_i là phần mol của cấu tử B_i trong hỗn hợp.

Biểu thức của $K^o(T)$ được suy ra là :

$$K^o(T) = \prod_i \left(x_{i,cb}\right)^{\nu_i} \qquad \text{(III.30)}$$

2.4.4. Dung dịch nước loãng lí tưởng

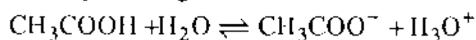
Hoạt độ của dung môi nước bằng 1 ; hoạt độ của các chất tan trong dung dịch loãng bằng tỉ số c_i / c^0 với $c^o = 1,0 \text{ mol.} l^{-1}$ (*xem chương 1 §4.8*).

Trong các điều kiện đó :

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{c_{i,cb}}{c^0}\right)^{\nu_i} \qquad \text{(III.31)}$$

Các thí dụ :

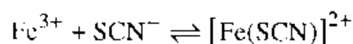
■ Sự phân li một axit yếu trong nước :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Ta có : $$K^o(T) = \frac{\left[CH_3COO^-\right]_{cb} . \left[H_3O^+\right]_{cb}}{\left[CH_3COOH\right]_{cb} . c^o} = K_A$$

■ Sự tạo thành một phức chất :



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$$

Ta có : $$K^o(T) = \frac{\left[[Fe(SCN)]^{2+}\right]_{cb} . c^o}{\left[Fe^{3+}\right]_{cb} . \left[SCN^-\right]_{cb}} = \beta_1$$

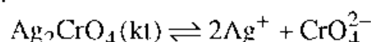
(*) Khi một hệ dùng đến một chất ngưng tụ nguyên chất, giả sử là chất đó có mặt, hoạt độ của nó lúc đó bằng 1 và nó có thể có cân bằng, hoặc giả sử là chất biến mất hoàn toàn trong quá trình phản ứng thì không thể có cân bằng hóa học nữa.

Khi hệ là hệ một pha khí, không một cấu tử nào hoàn toàn biến mất, chất phản ứng bị thiếu có thể có một áp suất riêng phần rất nhỏ, nhưng không bao giờ bằng không ; ngược lại, nếu hệ chứa các chất ngưng tụ nguyên chất, một trong các chất đó có thể hoàn toàn biến mất.

2.4.5. Các hệ nhiều pha

Ta chỉ rõ cách viết $K^o(T)$ trong trường hợp các hệ nhiều pha qua một số thí dụ :

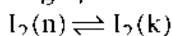
■ **Cân bằng giữa bạc cromat và các ion cromat và bạc :**



$$Ag_2CrO_4(kt) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

Ta có : $$K^o(T) = \frac{a(Ag^+_{cb})^2 . a(CrO_4^{2-})}{a(Ag_2CrO_4)_{cb}} = \frac{[Ag^+]^2.[CrO_4^{2-}]}{c^{o3}} = K_S$$

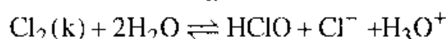
■ **Cân bằng giữa iot trong dung dịch loãng và hơi iot (*)**



$$I_2(n) \rightleftharpoons I_2(k)$$

Ta có : $$K^o(T) = \frac{a(I_2(k))_{cb}}{a(I_2(n))_{cb}} = \frac{p(I_2(k))_{cb}.c^o}{[I_2(n)]_{cb}.p^o}$$

■ **Cân bằng dị li của khí clo trong nước :**



$$Cl_2(k) + 2H_2O \rightleftharpoons HClO + Cl^- + H_3O^+$$

Ta có :

$$K^o(T) = \frac{a(HClO)_{cb}.a(Cl^-)_{cb}.a(H_3O^+)_{cb}}{a(Cl_2(k))_{cb}} = \frac{[HClO]_{cb}.[Cl^-]_{cb}.[H_3O^+]_{cb}.p^o}{p(Cl_2(k))_{cb}.c^{o3}}$$

(*) Áp suất của khí ở cân bằng với chất lỏng và chất rắn thường được gọi là áp suất của hơi bão hòa.

$K^o(T)$ làm rõ đặc trưng của hệ khi mà hệ ở cân bằng, ta sẽ bỏ qua từ đây dấu hiệu cb để chỉ rằng các hoạt độ của các chất được xem xét là các hoạt độ ở trạng thái cân bằng, từ đó có biểu thức :

$$K^o(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Áp dụng 3

Xét phân li photpho pentaclorua PCl_5 theo phương trình – cân bằng :



$$PCl_5(k) \rightleftharpoons PCl_3(k) + Cl_2(k)$$

Ở 190^oC, K^o = 0,240 đối với cân bằng này. Ở 190^oC, một lượng photpho pentaclorua nguyên chất được đưa vào một buồng kín có áp suất P được giữ không đổi và bằng 1,00 bar. Xác định áp suất riêng phần của từng khí ở cân bằng.

Thoạt đầu, hệ biểu thị ba ẩn số : $p(PCl_5)$, $p(PCl_3)$ và $p(PCl_2)$. Tuy nhiên, vì pentaclorua nguyên chất được đưa vào cho nên ở mọi lúc và đặc biệt là ở cân bằng, lượng và do đó áp suất riêng phần của photpho triclorua PCl_3 và của clo Cl_2 là bằng nhau :

$$p(PCl_3) = p(Cl_2)$$

Vậy là hệ chỉ còn hai ẩn số ; chỉ cần có hai phương trình độc lập để xác định trạng thái của hệ ở cân bằng. Hai phương trình đó là :

• Biểu thức của áp suất toàn phần p :

$$p = p(PCl_5) + p(PCl_3) + p(PCl_2)$$

tức là : $$p = p(PCl_5) + 2.p(PCl_3)$$

• Biểu thức của hằng số cân bằng $K^o(T)$:

$$K^o(T) = \frac{p(PCl_3).p(Cl_2)}{p(PCl_5).p^o} = \frac{p(PCl_3)^2}{p(PCl_5).p^o}$$

tức là : $$K^o(T) = \frac{p(PCl_3)^2}{(p - 2.p(PCl_3)).p^o}$$

từ đó : $$p(PCl_3)^2 + 2.K^o(T).p(PCl_3).p^o - K^o(T).p.p^o = 0$$

với $p = p^o$ = 1,00 bar và $K^o(T) = 0,240$, ta tìm được :

$$\mathbf{p(PCl_3) = p(PCl_2) = 0,306\ bar}$$

và $$\mathbf{p(PCl_5) = 0,388\ bar}.$$

➤ **Luyện tập : Bài tập 5, 6 và 7.**

2.5. Quan hệ giữa các hằng số cân bằng

2.5.1. Nghiên cứu một thí dụ

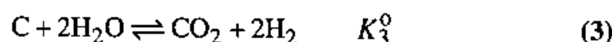
Xét một hệ gồm nhiều phản ứng hóa học mà các phương trình cân bằng là phụ thuộc tuyến tính. Thí dụ, ta quan tâm tới các cân bằng sau đây có thể được xác lập đồng thời khi điều chế hỗn hợp $CO + H_2$:



$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \qquad K_1^o \qquad (1)$$



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad K_2^o \qquad (2)$$



$$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \qquad K_3^o \qquad (3)$$

với : $K_1^o = \dfrac{p(CO).p(H_2)}{p(H_2O).p^o}$; $K_2^o = \dfrac{p(CO_2).p(H_2)}{p(H_2O).p(CO)}$ và $K_3^o = \dfrac{p(CO_2).p(H_2)^2}{p(H_2O)^2.p^o}$

Các phương trình - cân bằng của ba phản ứng này liên kết lại :

(3) = (1) + (2)

Song song, ta nhận thấy là $K_3^o = K_1^o.K_2^o$.

Ta tìm được hệ thức này từ các biểu thức của $\Delta_{pu}G_i^o$. Entanpi tự do là một đại lượng khuếch độ :

$$\Delta_{pu}G_3^o = \Delta_{pu}G_1^o + \Delta_{pu}G_2^o$$

Hay là, theo hệ thức **(III.19)** :

$$\Delta_{pu}G_i^o = -RT.\ln K_i^o$$

từ đó : $\qquad -RT.\ln K_3^o = -RT.\ln K_1^o - RT.\ln K_2^o$

tức là : $\qquad RT.\ln K_3^o = RT.\ln(K_1^o.K_2^o)$

cuối cùng : $\qquad K_3^o = K_1^o.K_2^o$

2.5.2. Khái quát hóa

Cho cân bằng **(3)** mà phương trình - cân bằng là sự kết hợp của các phương trình - cân bằng của các cân bằng **(1)** và **(2)** :

(3) = q × (1) + r × (2)

như vậy là : $\qquad \Delta_{pu}G_3^o = q.\Delta_{pu}G_1^o + r.\Delta_{pu}G_2^o$

và : $-RT.\ln K_3^o = -RT.(q.\ln K_1^o + r.\ln K_2^o) = -RT.\ln(K_1^o)^q.(K_2^o)^r)$

tức là : $\qquad K_3^0 = (K_1^0)^q.(K_2^0)^r \qquad$ **(III.32)**

2.6. Mô tả trạng thái cân bằng của một hệ

Ngoài độ tiến triển ξ được xác định bởi $\xi(t) = \dfrac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$, các đại lượng khác có thể được dùng để mô tả sự tiến triển của một hệ, đặc trưng trạng thái cân bằng. Ta hãy làm rõ định nghĩa của chúng.

2.6.1. Độ chuyển hóa : τ

Theo định nghĩa, độ chuyển hóa bằng tỉ số của lượng chất phản ứng thiếu đã tham gia phản ứng với lượng ban đầu của chất này.

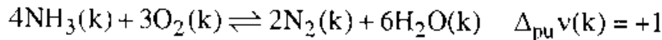
$$\tau = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)} \qquad \textbf{(III.33)}$$

Độ tiến triển và độ chuyển hóa liên hệ với nhau :

$$\tau = -\frac{\nu_i.\xi}{n_i(0)} \qquad \textbf{(III.34)}$$

Độ chuyển hóa là một đại lượng không thứ nguyên, có thể biến thiên giữa 0 và 1.

Thí dụ : Đối với phản ứng của amoniac với oxi theo (*) :



$$4NH_3(k) + 3O_2(k) \rightleftharpoons 2N_2(k) + 6H_2O(k) \qquad \Delta_{pu}\nu(k) = +1$$

(*) $\Delta_{pu}\nu(k) = \sum_i \nu_i(k)$.

lượng :					
được đưa vào (t = 0) (thiếu NH_3)	n_0	n_0	0	0	$n_t(0) = 2n_0$
theo hàm τ	$n_0(1-\tau)$	$n_0\left(1-\frac{3}{4}\tau\right)$	$\frac{1}{2}n_0.\tau$	$\frac{3}{2}n_0.\tau$	$n_t(t) = n_0\left(2+\frac{1}{4}\tau\right)$
theo hàm ξ	$n_0 - 4.\xi$	$n_0 - 3.\xi$	$2.\xi$	$6.\xi$	

<u>*Chú ý :*</u> $n_t(t) = 2n_0 + \xi = n_t(0) + \Delta_{pu}\nu(k).\xi$

2.6.2. Hệ số phân li α

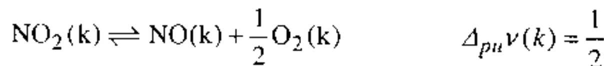
Khi một trong các chất phản ứng B_i phân li, có thể sử dụng hệ số phân li; hệ số này bằng thương số của lượng của chất phản ứng B_i phân li ở một thời điểm đã cho với lượng ban đầu của nó :

$$\alpha = \frac{\textbf{lượng của } B_i \textbf{ phân li}}{\textbf{lượng ban đầu của } B_i} \; ; \; \alpha = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)} \qquad \textbf{(III.35)}$$

Khi chất phản ứng bị phân li chính là chất thiếu thì : α = τ.

Thí dụ :

Với sự phân li của nitơ oxit thành nitơ monooxit theo :



$$NO_2(k) \rightleftharpoons NO(k) + \frac{1}{2}O_2(k) \qquad \Delta_{pu}\nu(k) = \frac{1}{2}$$

lượng :				
được đưa vào (t = 0)	n_0	0	0	$n_t(0) = n_0$
theo hàm của α :	$n_0(1-\alpha)$	$n_0.\alpha$	$\frac{1}{2}n_0.\alpha$	$n_t(t) = n_0\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)$

<u>*Chú ý :*</u> $n_t(t) = n_0\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right) = n_0(1 + \Delta_{pu}\nu(k).\alpha)$

2.6.3. Hiệu suất lí thuyết ở cân bằng

Hiệu suất lí thuyết ở cân bằng của một phản ứng là tỉ số ρ của sản phẩm thu được ở cân bằng, với lượng của sản phẩm sẽ được hình thành nếu như chất phản ứng thiếu được tiêu thụ hoàn toàn.

2.6.4. Tỉ khối của hỗn hợp khí

Tỉ khối của một hỗn hợp khí đối với không khí là tỉ số của khối lượng m (*T, p*) của một thể tích V của khí đó với khối lượng $m_{\text{không khí}}$ (*T, p*) của cùng một thể tích không khí ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất.

■ Nếu các điều kiện được sử dụng là *các điều kiện tiêu chuẩn về nhiệt độ và áp suất,* tức là 0^oC và 1atm (1atm = 101,325 kPa), khi đó V_{mol} = 22,414*l* và $\rho_{\text{không khí}}$ = 1,293 $g.l^{-1}$; từ đó (*) :

$$m_{\text{không khí}} = \rho_{\text{không khí}}.V_{mol} = 1{,}293 \times 22{,}414 = 29{,}0 \text{ g. mol}^{-1}.$$

(*) $m_{\text{không khí}}$ như được định nghĩa, có thể được coi như là khối lượng mol trung bình của không khí : $\overline{M}_{\text{không khí}}$.

Tỉ khối so với không khí khi đó là :

• đối với một chất nguyên chất có khối lượng mol M ($g.mol^{-1}$) :

$$d = \frac{M}{29,0}$$

• đối với một hỗn hợp các khí lí tưởng có khối lượng mol trung bình $\overline{M}(k)$:

$$d = \frac{\overline{M}(k)}{29,0} \text{ , với } \overline{M}(k) = \frac{\sum_i n_i(k).M_i(k)}{\sum_i n_i(k)}$$

■ Trong việc nghiên cứu sự phân li của một khí, hệ số phân li thường có thể được xác định từ phép đo tỉ khối ; khi đó có thể tính được hằng số cân bằng và entanpi tự do chuẩn của phản ứng ở nhiệt độ được xem xét.

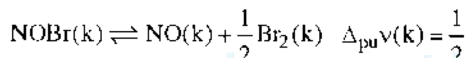
Áp dụng 4

Ta thực hiện ở 100^oC, dưới áp suất không đổi 1,0 bar, sự phân li nitrosyl bromua NOBr(k) thành nitơ monooxit NO(k) và brom Br_2(k). Chất nitrosyl bromua ban đầu là nguyên chất; ở cân bằng, tỉ khối của hỗn hợp so với không khí là d = 3,11.

1) *Trong các điều kiện đó, xác định hệ số phân li α của NOBr ở cân bằng.*

2) *Từ đó suy ra giá trị của hằng số K^o của cân bằng này và entanpi tự do chuẩn của phản ứng ở 100^oC.*

1) Phản ứng theo phương trình - cân bằng :



$$NOBr(k) \rightleftharpoons NO(k) + \frac{1}{2}Br_2(k) \quad \Delta_{pu}\nu(k) = \frac{1}{2}$$

lượng :

• đưa vào ($t = 0$) $\quad n_0 \quad 0 \quad 0 \quad n_t(0) = n_0$

• ở t $\quad n_0(1-\alpha) \quad n_0.\alpha \quad \frac{1}{2}n_0.\alpha \quad n_t(t) = n_0\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$

Tỉ khối d của hỗn hợp được viết :

$$d = \frac{\sum_i n_i.M_i}{29,0.\sum_i n_i}$$

$$= \frac{n_0(1-\alpha).M(NOBr) + n_0.\alpha.M(NO) + (n_0.\alpha/2).M(Br_2)}{29,0.n_0.(1+\alpha/2)}$$

từ đó : $\quad d = \frac{M(NOBr)}{29,0.(1+\alpha/2)}$

và $\quad \alpha = 2.\left(\frac{M(NOBr)}{29,0.d} - 1\right)$

tức là : $\quad$ **α = 0,437**

2) Tất cả các cấu tử là khí, hằng số K^o có thể được biểu thị theo áp suất ;

$$K^o = \frac{p(NO).p(Br_2)^{1/2}}{p(NOBr).p^{o1/2}}$$

Khi biểu diễn các áp suất riêng phần từ lượng của chất và áp suất chung p, K^o được viết lại :

$$K^o = \frac{n(NO).n(Br_2)^{1/2}}{n(NOBr).n^{1/2}} . \frac{p^{1/2}}{p^{o1/2}},$$

tức là : $\quad K^o = \frac{\alpha^{3/2}.p^{1/2}}{\sqrt{2}.(1-\alpha)(1+\alpha/2)^{1/2}.p^{o1/2}}$

Tính ra : $\mathbf{K^o = 0,329}$

và : $\quad \Delta_{pu}G^o = -RT.\ln K^o = \mathbf{3,45 kJ.mol^{-1}}$

➤ **Luyện tập : Bài tập 2, 3 và 4.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ ÁI LỰC HÓA HỌC

Ái lực hóa học $\mathcal{A}$ (ξ) của hệ, một phản ứng hóa học theo phương trình – cân bằng $\sum_i \nu_i B_i = 0$, khi độ tiến triển của phản ứng ξ là :

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = -\left(\frac{\partial G(T,p,\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\sum_i \nu_i . \mu_i(T,p,\xi)$$

Ái lực hóa học chuẩn $\mathcal{A}^o$ là giá trị của ái lực khi mọi cấu tử gồm các chất phản ứng và các sản phẩm ở trạng thái chuẩn :

$$\mathcal{A}^o(T) = -\Delta_{pu} G^o(T) = -\sum_i \nu_i . \mu_i^o(T)$$

Giả sử ở nhiệt độ T, hệ có ái lực $\mathcal{A}$ đối với một phản ứng theo phương trình – cân bằng $\sum_i \nu_i B_i = 0$; $\mathcal{A}$ liên hệ với entropi phát sinh δS_i của hệ, khi độ tiến triển của phản ứng dξ tăng, bởi hệ thức :

$$\mathcal{A}.\,d\xi = -\Delta_{pu} G.d\xi = T.\delta S_i$$

■ SỰ TIẾN TRIỂN CỦA HỆ

Điều kiện tiến triển tự nhiên của một hệ được viết là :

$$\mathcal{A}.\,d\xi > 0 \quad \text{hay} \quad \Delta_{pu} G.d\xi < 0$$

- nếu $\mathcal{A} > 0$, khi đó $d\xi > 0$: tiến triển tự nhiên theo chiều $\xrightarrow{1}$.
- nếu $\mathcal{A} < 0$, khi đó $d\xi < 0$: tiến triển tự nhiên theo chiều $\xleftarrow{2}$.

■ CÂN BẰNG HÓA HỌC

• Khi một hệ một phản ứng hóa học, ở trạng thái cân bằng, ái lực hóa học của nó đối với phản ứng này bằng không hoặc entanpi tự do của phản ứng hóa học bằng không :

$$\mathcal{A} = 0 \qquad \text{hay} \qquad \Delta_{pu} G = 0$$

• Một hệ nhiều phản ứng, ở trạng thái cân bằng, nếu ái lực hóa học của hệ đó đối với từng phản ứng bằng không :

∀j : $$\mathcal{A}_j = -\Delta_{pu} G_j = -\sum_i \nu_{i,j} . \mu_i = 0$$

• Ở cân bằng, hoạt độ của các chất phản ứng và các sản phẩm được liên hệ bằng hệ thức Guldberg và Waage :

$$K^o(T) = \prod_i \left(a_{i,cb}\right)^{\nu_i}$$

trong đó $K^o(T)$ là hằng số cân bằng nhiệt động chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ :

$$K^o(T) = e^{(\mathcal{A}^o(T)/RT)} = e^{(-\Delta_{pu} G^o(T)/RT)}$$

hay : $$RT.\ln K^o(T) = -\Delta_{pu} G^o(T) = \mathcal{A}^o(T)$$

• Ta gọi nhiệt độ nghịch đảo là nhiệt độ T_i mà $K^0(T_i) = 1$; đó là nhiệt độ mà ở đó :

$$-\Delta_{pu} G^o(T_i) = \mathcal{A}^o(T_i) = 0$$

■ CÁC BIỂU THỨC CỦA $K^o(T)$

- **Các hệ khí lí tưởng**

• **Biểu thức theo các áp suất riêng** $\left(a_i = \dfrac{p_i}{p^o}\right)$:

$$K^o(T) = \prod_i \left(\frac{p_{i,cb}}{p^o}\right)^{\nu_i}$$

• **Biểu thức theo số mol của chất :**

$$K^o(T) = \prod_i (n_{i,cb})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{n.p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu} \text{ hay } K^o(T) = \prod_i (n_{i,cb})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{RT}{V.p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu}$$

với : $p_i = \dfrac{n_i}{n}.p$; $n = \sum_i n_i$; $p = \sum_i p_i$; $p_i = n_i.\dfrac{RT}{V}$ và $\Delta_{pu}\nu = \sum_i \nu_i$

• **Biểu thức theo các phần mol :**

$$K^o(T) = \prod_i (x_{i,cb})^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu}, \text{ với } x_i = \frac{n_i}{n}$$

- **Hỗn hợp ngưng tụ lí tưởng** ($a_i = x_i$, phần mol)

$$K^o(T) = \prod_i (x_i)_{cb}^{\nu_i}$$

- **Dung dịch nước loãng lí tưởng** $\left(a_i = \dfrac{c_1}{c^o}\right)$

$$K^o(T) = \prod_i \left(\frac{c_{i,cb}}{c^o}\right)^{\nu_i}$$

- **Các hệ nhiều pha**

Hằng số cân bằng khi đó được viết bằng cách định rõ hoạt độ của từng cấu tử tham dự vào cân bằng.

■ HỆ THỨC GIỮA CÁC HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Có cân bằng (3) mà phương trình - cân bằng là sự kết hợp của các phương trình - cân bằng của các cân bằng (1) và (2) : (3) = q × (1) + r × (2)

do đó : $K_3^o = (K_1^o)^q.(K_2^o)^r$

■ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ

Hệ thức đẳng áp Van't Hoff xác định rõ $K^o(T)$ biến thiên như thế nào theo nhiệt độ :

$$\left(\frac{\partial(\ln K^o(T))}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{pu}H^o(T)}{RT^2}$$

Khi nhiệt độ tăng, hằng số cân bằng nhiệt động $K^0(T)$ tăng đối với phản ứng thu nhiệt, và giảm đối với phản ứng phát nhiệt.

Tích phân hệ thức Van't Hoff cho :

$$\ln K^o(T_2) - \ln K^o(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{pu}H^o(T)}{RT^2}.dT$$

Khi entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^0$ có thể được coi là không đổi :

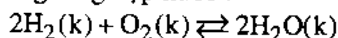
$$\ln K^o(T_2) - \ln K^o(T_1) = \frac{\Delta_{pu}H^o}{R}.\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{pu}H^o}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Tổng hợp của nước

Ta xét cân bằng tổng hợp nước :



$$2H_2(k) + O_2(k) \rightleftarrows 2H_2O(k)$$

Ái lực hóa học chuẩn cân bằng (tính theo $J.mol^{-1}$) :

$$\mathscr{A}^o(T) = 495000 - 7{,}8.T.\ln T - 33{,}0.T - 0{,}01.T^2$$

1) Xác định $\mathscr{A}^o(T)$ và $K^o(T)$ đối với $T_1 = 1500K$ và $T_2 = 3000K$. Bình luận các kết quả thu được.

2) Một hỗn hợp chứa n_1 mol hiđro, n_2 mol oxi và n_3 mol nước ở nhiệt độ T, dưới áp suất $p = 1{,}0$ bar.

a) Tính ái lực hóa học của hệ này đối với phản ứng tổng hợp nước trong ba trường hợp sau :

α) $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$ mol, ở T = 1500K ;

β) $n_1 = n_2 = 0{,}05$ mol và $n_3 = 0{,}90$ mol, ở T = 1500K ;

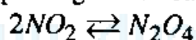
γ) $n_1 = 2/30$ mol, $n_2 = 1/30$ mol và $n_3 = 0{,}90$ mol, ở $T = 3000K$.

b) Từ đó suy ra chiều tiến triển của mỗi hỗn hợp.

(*Theo E.N.S.I.E.T.A.*, 1987)

2 Tỉ khối của một hỗn hợp nitơ oxit

Có cân bằng theo phương trình - cân bằng :



$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Được thực hiện ở 25^oC, cân bằng này được nghiên cứu dưới áp suất 1,0 bar, từ N_2O_4 nguyên chất. Ở cân bằng, tỉ khối so với không khí của hỗn hợp là d = 2,47 ($\overline{M}_{\text{không khí}} = 29{,}0 g.mol^{-1}$).

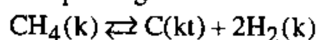
1) Tính hệ số phân li α của N_2O_4.

2) Biểu thị hằng số cân bằng theo α, của áp suất toàn phần p và của áp suất quy chiếu p^o ; tính hằng số này ở 25^oC.

(*Theo Concours communs Polytechnique*, 1993)

3 Hệ số phân li đẳng tích

Có cân bằng theo phương trình :



$$CH_4(k) \rightleftarrows C(kt) + 2H_2(k)$$

Ở 500^oC, hằng số nhiệt động của cân bằng $K^o(500^oC) = 0{,}41$. Entanpi chuẩn của phản ứng, giả định là không đổi ở khoảng $[500^oC ; 800^oC]$ là $\Delta_{pu}H^o = 75$ kJ.mol^{-1}.

1) Tính hằng số của cân bằng ở 850^oC.

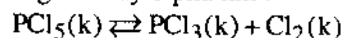
2) Trong một bình chân không, thể tích V = 50,0l, được duy trì ở 850^oC cho vào một mol metan.

a) Tính độ phân li α của metan ở cân bằng.

b) Từ đó suy ra áp suất toàn phần và tỉ khối đối với không khí của pha khí.

4 Độ chuyển hóa đẳng áp

Ta xét cân bằng sau đây ở pha khí :



$$PCl_5(k) \rightleftarrows PCl_3(k) + Cl_2(k)$$

1) Xác định hằng số K^o của cân bằng này ở 500K, sau đó ở 800K.

2) Tính độ chuyển hóa của phản ứng ở cân bằng khi ta cho vào một lượng n_0 PCl_5 ở 500K, áp suất giữ không đổi và bằng 1,0 bar.

3) Độ chuyển hóa ở cân bằng là bao nhiêu, nếu áp suất được đưa tới 10,0 bar ở 500K ?

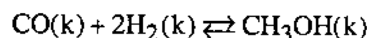
Số liệu (các đại lượng chuẩn được giả định là không phụ thuộc vào nhiệt độ) :

các cấu tử	$PCl_5(k)$	$PCl_3(k)$	$Cl_2(k)$
$\Delta_{pu}H^o$ ($kJ.mol^{-1}$)	–374,9	–287,0	0
S^o ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	364,5	311,7	223,0

(*Theo Spécial T*, 1995)

5 Tổng hợp metanol

Ta nghiên cứu cân bằng tổng hợp metanol theo phương trình :



$$CO(k) + 2H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(k)$$

1) Tính $\Delta_{pu}H^o$ (298K) và $\Delta_{pu}G^o$ (298K) cho cân bằng này.

2) Từ đó suy ra $\Delta_{pu}S^o$ (298K) ; có thể dự kiến được dấu không ?

3) Giả định rằng $\Delta_{pu}H^o$ và $\Delta_{pu}S^o$ đối với phản ứng này không phụ thuộc vào nhiệt độ, hãy tính nhiệt độ khi hằng số cân bằng $K^o = 8,0.10^{-3}$.

4) Ta nghiên cứu cân bằng trên ở nhiệt độ tại đó $K^o = 8,0.10^{-3}$; trong một bình phản ứng, cho vào 3 mol cacbon monooxit và 5 mol hiđro. Áp suất của hệ phải là bao nhiêu để cho độ chuyển hóa của cacbon monooxit là 80% ?

5) Thực hiện ở cùng nhiệt độ, cho vào bình phản ứng có thể tích không đổi V = 5,0 dm^3, 2 mol hiđro và a mol cacbon monooxit. Lượng metanol ở cân bằng là x.

a) Chứng minh rằng x tăng khi a tăng.

b) Xác định a khi $x = 0,90$.

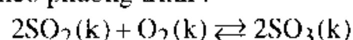
Số liệu ở 298K (tính bằng $kJ.mol^{-1}$) :

các cấu tử	CO (k)	CH_3OH(k)
$\Delta_{tt}H^o$	–110,5	–201,2
$\Delta_{tt}G^o$	–137,3	–161,9

(*Theo E.S.T.P.*, 1993)

6 Các hợp chất của lưu huỳnh

Cân bằng theo phương trình :



$$2SO_2(k) + O_2(k) \rightleftarrows 2SO_3(k)$$

được nghiên cứu trong hai bình phản ứng, dưới áp suất được giữ không đổi 1,0 bar.

Các cân bằng được thực hiện từ các chất phản ứng SO_2 và O_2, theo các tỉ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO_2, tức là tỉ số của lượng SO_3 ở cân bằng với lượng SO_2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 550^oC, ρ = 0,80 và bình thứ nhì ở 420^oC, ρ = 0,97.

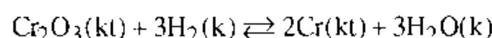
1) Phản ứng phát nhiệt hay thu nhiệt ?

2) Tính các hằng số cân bằng ở 550^oC và 420^oC ; từ đó suy ra entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$ và giả định entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o$ của phản ứng là không đổi ở khoảng $[420^oC ; 550^oC]$.

(*Theo Concours communs Polytechnique*, 1995.)

7 Luyện kim crom

Trong công nghiệp, crom có thể được điều chế bằng cách khử crom (III) oxit bằng hiđro theo phương trình - cân bằng :



$$Cr_2O_3(kt) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2Cr(kt) + 3H_2O(k)$$

Lúc cân bằng, dưới áp suất của hiđro không đổi và bằng 1,0 bar, người ta đo các giá trị sau đây của áp suất hơi nước biến đổi theo nhiệt độ :

$\theta(^oC)$	932	966	1002	1138	1427
$10^4.p(H_2O)$ (bar)	3,66	6,20	8,80	29,5	256

Các entanpi chuẩn của phản ứng và của sự tạo thành được giả định là không đổi trong khoảng $[900^oC ; 1500^oC]$.

1. a) Xác định entanpi chuẩn của phản ứng bằng đồ thị.

b) Từ đó suy ra entanpi tạo thành chuẩn của crom (III) oxit, biết entanpi tạo thành chuẩn của nước :

$\Delta_{tt}H^o(H_2O(k)) = -241,8$ $kJ.mol^{-1}$

2) Trong một bình thể tích V = 10,0l , lúc đầu là chân không, cho vào 0,10 mol hiđro và $5,0.10^{-4}$ mol Cr_2O_3. Bình được đưa tới 932^oC.

a) Tính áp suất riêng phần của hiđro và của hơi nước ở cân bằng.

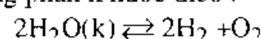
b) Xác định lượng crom tạo thành .

3) Nhiệt độ tối thiểu của hệ phải bao nhiêu để quan sát được sự khử hoàn toàn $5,0.10^{-4}$ mol Cr_2O_3 thành crom kim loại, với sự có mặt của 0,10 mol hiđro ?

Vận dụng vốn kiến thức

8 * Độ bền của phân tử nước

Ta xét phản ứng phân li nước theo :



$$2H_2O(k) \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

1) Xác định các biểu thức $\Delta_{pu}G^o = f(T)$ *và* $\ln K^o(T) = g(T)$ đối với phản ứng này.

2) Tính $\Delta_{pu}G^o$ và K^o ở $T = 2000K$.

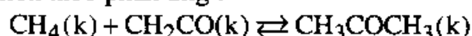
3) Thiết lập hệ thức giữa $K^o(T)$ và α, hệ số phân li của nước. Từ đó suy ra α ở 2000K, dưới áp suất là 1,0 bar.

Số liệu ở 298K cho $\Delta_{tt}H^o$ *và* S^o :

các cấu tử	H_2(k)	O_2(k)	H_2O(k)
$\Delta_{tt}H^o(kJ.mol^{-1})$	0	0	–241,8
$S^o(J.K^{-1}.mol^{-1})$	130,5	204,8	188,5
$C_p^o(J.K^{-1}.mol^{-1})$	28,6 + $1,2.10^{-3}T$	36,1 + $0,8.10^{-3}T$	30,1 + $11,3.10^{-3}T$

9 Tổng hợp propanon

Metan phản ứng với xeten CH_2CO tạo thành propanon theo phản ứng :



$$CH_4(k) + CH_2CO(k) \rightleftarrows CH_3COCH_3(k)$$

1. a) Tính $\Delta_{pu}H^o$ (298K), $\Delta_{pu}G^o$ (298K) và $\Delta_{pu}S^o$ (298K).

b) Từ đó suy ra các giá trị của hằng số K^o và của entropi tuyệt đối của propanon ở 298K.

2) Xác định nhiệt độ T_1 khi K = 20, khi thừa nhận là entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^o$ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

3) Ta thực hiện cân bằng trên ở nhiệt độ T_1.

a) Tính hiệu suất chuyển hóa xeten ở cân bằng khi các chất phản ứng có các tỉ lệ hợp thức dưới áp suất chung là 1,0 bar.

b) Phải tiến hành dưới áp suất chung nào để thu được hiệu suất phản ứng là 98% khi các chất phản ứng được lấy theo tỉ lệ hợp thức ?

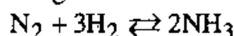
Số liệu ở 298K

các cấu tử	$CH_4(k)$	$CH_2CO(k)$	$CH_3COCH_3(k)$
$\Delta_{tt}H^o(kJ.mol^{-1})$	−74,83	−61,03	−216,5
$\Delta_{tt}G^o(kJ.mol^{-1})$	−50,81	−61,86	−152,7
$S^o(J.K^{-1}.mol^{-1})$	186,2	247,3	−

(*Theo E.S.T.P.*, 1994.)

10 * Tổng hợp amoniac

Một hộp kín được duy trì ở nhiệt độ không đổi 400K, và được chia thành hai ngăn có thể tích bằng V = 1,0*l* ; một ngăn chứa nitơ dưới áp suất 1,0 bar, ngăn kia chứa hidro dưới áp suất 3,0 bar. Giả sử có cân bằng theo phương trình :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

1) Tính entanpi chuẩn và entropi chuẩn của phản ứng này, giả định là chúng không phụ thuộc vào nhiệt độ, từ đó suy ra entanpi tự do chuẩn của phản ứng này và hằng số cân bằng ở 400K.

2) Khi hợp hai ngăn lại, cân bằng được thiết lập; xác định trong trường hợp này :

a) độ tiến triển của phản ứng ;

b) độ chuyển hóa của phản ứng ;

c) các áp suất riêng phần của các cấu tử khác nhau.

3) Tính các biến thiên của entanpi tự do, entropi và entanpi gắn liền với sự chuyển hóa xảy ra khi hợp hai ngăn hộp lại.

Số liệu ở 298K :

các cấu tử	$H_2(k)$	$N_2(k)$	$NH_3(k)$
$\Delta_{tt}H^o(kJ.mol^{-1})$	0	0	− 46,1
$S^o(J.K^{-1}.mol^{-1})$	130,6	191,5	192,3

(*Theo Centrale P'*, 1993)

11 ** Sự phân li của amoniac

Hóa thế chuẩn của cân bằng phân li của amoniac theo phương trình - cân bằng : $2NH_3 \rightleftarrows 3H_2 + N_2$ phụ thuộc vào nhiệt độ : $\mathcal{A}^o(T) = -87{,}0.10^3 + 59{,}4.T.\log T + 31{,}6.T$ (tính bằng $J.mol^{-1}$)

1) Xác định các biểu thức của entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G^o(T)$, entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o(T)$ và entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o(T)$ đối với phản ứng này. Xác định dấu của $\Delta_{pu}S^o(T)$.

2) Tính nhiệt độ nghịch đảo của cân bằng này.

3) Tính ái lực hóa học chuẩn của hệ $\mathcal{A}^o$(473K) và hằng số cân bằng K^o (473K).

4. a) Xác định ái lực hóa học của hai hệ có các thành phần sau đây ở 473K dưới áp suất chung 10 bar :

α) $n(H_2) = 2{,}0$ mol ; $n(N_2) = 2{,}0$ mol ; $n(NH_3) = 1{,}0$ mol ;

β) $n(H_2) = 0{,}030$ mol ; $n(N_2) = 0{,}010$ mol ; $n(NH_3) = 0{,}96$ mol.

b) Từ đó suy ra chiều tiến triển của mỗi hệ.

c) Với hệ β), xác định thành phần của hệ ở cân bằng.

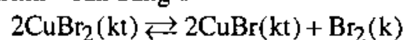
5) Ta xét sự phân li của một lượng n_0 mol amoniac ở 473K, dưới áp suất chung p. Coi α là hệ số phân li của NH_3.

a) Thiết lập hệ thức $\alpha = f(p)$; vẽ đồ thị tương ứng.

b) Với áp suất nào ta có α = 0,50 ?

12 * Sự phân li của đồng (II) bromua

Cho cân bằng phân li của đồng (II) bromua theo phương trình - cân bằng :



$$2CuBr_2(kt) \rightleftarrows 2CuBr(kt) + Br_2(k)$$

Ở $T_1 = 450K$, $p_{cb}(Br_2) = 6{,}71.10^{-3}$ bar.

Ở $T_2 = 550K$, $p_{cb}(Br_2) = 6{,}71.10^{-1}$ bar.

1) Xác minh rằng phản ứng nghiên cứu là một phản ứng oxi hóa - khử.

2) Xác định entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G^o$ của phản ứng này ở T_1 và ở T_2.

3) Từ đó suy ra entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$ và entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o$ của phản ứng này, giả định là chúng không đổi ở khoảng [450K ; 550K].

4) Trong một bình ban đầu là chân không có thể tích V = 10,0*l* và duy trì ở 550K, ta cho vào 0,50 mol đồng (II) bromua.

a) Xác định thành phần của hệ ở cân bằng.

b) Phải cho bình thể tích tối thiểu là bao nhiêu để cho tất cả đồng (II) bromua phân li hoàn toàn ?

5) Một bình có thể tích V = 10,0*l*, luôn luôn giữ ở 550K, chứa 0,500 mol đồng (I) bromua và 0,100 mol brom. Hệ có tiến triển không ?

13** Sự cháy của cacbon monooxit

Ta xét sự cháy đoạn nhiệt của một mol cacbon monooxit với một lượng không khí vừa đủ (thành phần mol : 20% oxi và 80% nitơ) theo :



$$CO + 1/2O_2 \rightleftarrows CO_2$$

1) Tính nhiệt độ tối đa T_f (nhiệt độ ngọn lửa) mà hệ có thể đạt tới, coi phản ứng là hoàn toàn và nhanh.

2) Trong thực tế phản ứng không phải là hoàn toàn. Với phép tính gần đúng thứ nhất, ta thừa nhận là hằng số cân bằng của phản ứng cháy là :

$$K^o(T) = \exp(a + b.T^{-1}) = \exp(-10{,}4 + 34040.T^{-1}) \quad \textbf{(1)}$$

Xác định một giá trị phải chăng hơn về nhiệt độ của ngọn lửa T_f. Phản ứng xảy ra dưới áp suất chung không đổi $p = 1{,}0$ bar với lượng không khí đủ. Ta gọi α là hiệu suất chuyển hóa CO thành CO_2.

a) Hãy xác minh nhanh biểu thức của $K^o(T)$;

b) Biểu diễn hằng số cân bằng K^o theo áp suất riêng phần, sau đó theo α và p.

c) Từ hệ thức (1), hãy tìm biểu thức của T_f theo α (kí hiệu là f_1) và tính giá trị của nó đối với $\alpha = 0{,}80$.

d) Thực hiện tính toán cân bằng nhiệt, tìm một biểu thức khác của T_f theo α (kí hiệu là f_2) và tính giá trị của nó khi $\alpha = 0{,}80$.

e) Giá trị đúng của T_f là giá trị mà các hàm f_1 và f_2 là bằng nhau, hãy xác định giá trị này.

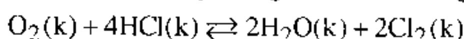
Số liệu ở 298K :

các cấu tử	$O_2(k)$	$N_2(k)$	CO (k)	$CO_2(k)$
$\Delta_{tt}H^o(kJ.mol^{-1})$	0	0	–110,5	–393,5
$C_p^o(J.K^{-1}.mol^{-1})$	29,4	29,1	29,1	37,1

(*Theo Mines d'Alès*, 1993)

14** Cân bằng Deacon

Cân bằng Deacon theo phương trình - cân bằng :



$$O_2(k) + 4HCl(k) \rightleftarrows 2H_2O(k) + 2Cl_2(k)$$

với $\Delta_{pu}H^o$ (298K) = –114 kJ.mol^{-1}.

Ngày nay được dùng để sản xuất clo, hiđro clorua là một sản phẩm phụ của nhiều tổng hợp hữu cơ.

1) Xác định entanpi tạo thành chuẩn của HCl.

2) Xác định lượng nhiệt sử dụng ở 298K để thu được 1,0 kg clo.

3) Tính entanpi chuẩn của phản ứng ở 700K ; từ đó suy ra rằng có thể coi như cố định trong khoảng [298K ; 700K].

4) Thừa nhận rằng entanpi chuẩn $\Delta_{pu}H^o$ và entropi chuẩn $\Delta_{pu}S^o$ của phản ứng là không đổi ở khoảng [298K ; 700K].

a) Tính $\Delta_{pu}G^o$ và $\Delta_{pu}S^o$ ở 298K.

b) Chứng minh rằng hằng số cân bằng này phụ thuộc vào *T* theo hệ thức :

$$\ln K^o(T) = \frac{a}{T} + b$$

a và *b* là các hằng số mà ta sẽ tính.

5) Người ta thực hiện cân bằng 2,2 mol oxi và 2,5 mol hiđro clorua, được đưa vào bình phản ứng ở nhiệt độ T_1 và duy trì dưới áp suất 1,0bar. Ở cân bằng, bình phản ứng chứa oxi nhiều gấp hai lần hiđro clorua.

a) Tính lượng clo thu được.

b) Từ đó suy ra giá trị K^o, rồi giá trị của T_1.

6) Bây giờ dưới áp suất biến thiên và nhiệt độ T_2 sao cho hằng số cân bằng K^o là bằng 10,0.
Ở trạng thái đầu, bình phản ứng chứa hidroclorua và oxi. Muốn thu được hiệu suất chuyển hóa τ của HCl bằng 80%.
a) Ở cân bằng, hệ thức liên hệ các áp suất riêng phần của clo với hidroclorua là như thế nào ?
b) Chứng minh rằng các lựa chọn đối với K^o và τ đã áp đặt giá trị áp suất riêng phần của oxi ; xác định giá trị này.
Số liệu ở 298K :

các cấu tử	O_2(k)	Cl_2(k)	HCl (k)	H_2O(k)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	0	–	–242
$\Delta_{tt}G^o$ (kJ.mol^{-1})	0	0	–95	–229
C_p^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	29	34	29	34

(*Theo E.S.T.P.*, 1992.)

4 BIẾN ĐỘ VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

Mở đầu

MỤC TIÊU

■ Biết định nghĩa và xác định biến độ của hệ.

■ Biết các định luật chuyển dịch cân bằng hóa học và quan trọng hơn là ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất và việc đưa vào một cấu tử hoạt động hay không hoạt động.

■ Biết cách phân tích một hệ một hay nhiều pha, có thể là trung tâm của các cân bằng hóa học, nối tiếp hoặc đồng thời.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

■ Định nghĩa một cấu tử hóa - lí (*xem chương 1*).

■ Các định nghĩa của ái lực hóa học $\mathcal{A}$, hằng số cân bằng K^0 và tỉ số phản ứng Q (*xem chương 3*).

■ Các biểu thức của $K^0(T)$ tùy theo tính chất của hệ (*xem chương 3*).

■ Các điều kiện tiến triển của một hệ khi biết ái lực hóa học của phản ứng (*xem chương 3*).

*Ở chương 3 ta đã thấy một hệ một cân bằng hóa học có thể được đặc trưng bởi nhiều thông số cường tính khác nhau : nhiệt độ, áp suất chung, áp suất riêng phần, phần mol... Các thông số này thường không độc lập. **Biến độ** cho phép ta xác định chính xác số các thông số có thể giữ độc lập với nhau nhằm xác định một cách đơn ứng trạng thái của hệ.*

*Việc biết biến độ của hệ cho phép ta hiểu bản chất của các yếu tố mà trạng thái cân bằng phụ thuộc. Vì vậy, sẽ là điều lí thú nếu dự kiến định tính, rồi định lượng, ảnh hưởng của sự thay đổi một trong các yếu tố này ; đó là vai trò của **các định luật chuyển dịch cân bằng.***

Tùy theo bản chất các chất phản ứng có mặt, nhiều trường hợp có thể xảy ra :

- *hệ không tiến triển;*
- *hệ tiến triển cho tới khi thiết lập một cân bằng hóa học ;*
- *hệ tiến triển với tư cách là trung tâm của nhiều **cân bằng hóa học,** có thể là **đồng thời** hoặc **nối tiếp**, cho tới một trạng thái cuối cần xác định.*

Việc sử dụng biến độ và ái lực hóa học sẽ cho phép ta giải quyết các vấn đề như vậy.

1 Biến độ của một hệ

1.1. Các yếu tố cân bằng

Theo định nghĩa :

Mọi thông số cường tính của một hệ hóa - lí ở cân bằng mà biến thiên của nó dẫn tới thay đổi trạng thái cân bằng của hệ là một yếu tố cân bằng.

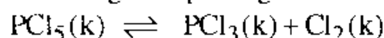
Sự thay đổi này có thể là sự chuyển dịch hoặc sự phá vỡ cân bằng.

Người ta thường phân biệt hai loại yếu tố cân bằng :

- hai *thông số vật lí* : **áp suất** p và **nhiệt độ** T (*) ;
- các thông số mô tả thành phần các pha khác nhau của hệ, như **phần mol** hay **áp suất riêng phần** đối với các hệ khí.

Trong một số hệ, áp suất không phải là một yếu tố cân bằng (**) ; đó là trường hợp tất cả các cấu tử của hệ đều ngưng tụ hoặc một số hệ khí. Ta hãy làm rõ trường hợp cuối này.

■ Chẳng hạn, ta xét cân bằng theo phương trình - cân bằng :



$$PCl_5(k) \rightleftharpoons PCl_3(k) + Cl_2(k)$$

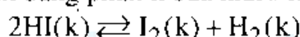
với $\Delta_{pu}\nu(k) = \sum_i \nu_i(k) = +1$.

Hằng số nhiệt động $K^o(T)$ có thể được biểu thị qua phần mol và áp suất chung p :

$$K^o(T) = \frac{x(PCl_3).x(Cl_2)}{x(PCl_5)} . \frac{p}{p^o}$$

Với một nhiệt độ cố định, nghĩa là giá trị $K^o(T)$ xác định thành phần của hệ, được cho bởi các phần mol, phụ thuộc vào áp suất chung : áp suất chung ở đây là một yếu tố cân bằng.

■ Ngược lại, đối với cân bằng phân li của hiđro iođua :



$$2HI(k) \rightleftharpoons I_2(k) + H_2(k)$$

$\Delta_{pu}\nu(k) = 0$; áp suất không can dự vào biểu thức của hằng số cân bằng :

$$K^o(T) = \frac{x(I_2).x(H_2)}{x(HI)^2}$$

thành phần của hệ ở nhiệt độ đã cho, khi đó không phụ thuộc vào áp suất chung.

Các kết quả này có thể được khái quát hóa như sau :

Đối với một cân bằng theo phương trình - cân bằng $\sum_i \nu_i B_i = 0$, áp suất chung chỉ là một yếu tố cân bằng nếu $\Delta_{pu}\nu(k) \neq 0$.

(*) Trong một số hệ, cần phải xét các thông số vật lí khác như từ trường $\vec{B}$, trọng trường $\vec{g}$, ... Các thông số này sau đây sẽ được giả định là không đổi và vì vậy sẽ không được quan tâm đến.

(**) Như chúng tôi đã chứng minh ở §2.1., nhiệt độ không phải là một yếu tố cân bằng khi mà phản ứng là vô nhiệt ($\Delta_{pu}H^o = 0$); chẳng hạn trường hợp phản ứng este hóa.

1.2. Định nghĩa biến độ của hệ ở cân bằng

Trong các thông số cường tính khác nhau có thể dùng để **xác định một trạng thái cân bằng của hệ** đã cho, có bao nhiêu **thông số có thể được áp đặt** bởi người làm thực nghiệm ?

Ngược lại, để **mô tả một trạng thái cân bằng của hệ**, có bao nhiêu thông số **cần phải chọn** ?

Việc xác định **biến độ** của hệ ở cân bằng sẽ trả lời hai câu hỏi này.

> ***Biến độ*** **v của hệ ở cân bằng hóa học là số các thông số cường tính độc lập thích hợp giữ cố định để xác định một trạng thái cân bằng của hệ.**

Đối với một hệ với biến độ v, khi người làm thí nghiệm đã cố định v thông số cường tính độc lập thì tất cả các thông số cường tính khác có những giá trị xác định ; các giá trị này có thể được tính toán khi sử dụng :

- hệ thức Guldberg và Waage ;
- định nghĩa phần mol bắt buộc $\sum_i x_i = 1$ trong mỗi pha ;
- biểu thức của áp suất chung theo các áp suất riêng phần $\sum_i p_i = p$ đối với pha khí... ;
- đẳng thức của các hóa thế của một cấu tử có mặt trong nhiều pha.

Việc tính biến độ của một hệ có thể thực hiện bằng cách :

- **phân tích hệ một cách hệ thống** khi kiểm tra số các thông số cường tính cho phép mô tả nó và thống kê các hệ thức liên hệ các thông số khác nhau này ;
- áp dụng **định lí Gibbs**, còn được gọi là *quy tắc pha*.

1.3. Tính biến độ của một hệ ở cân bằng

Giả sử một hệ được mô tả bằng $\mathscr{P}$ thông số cường tính (p, T, p_i, x_i...) và giả sử $\mathscr{R}$ là số các hệ thức độc lập liên hệ các thông số khác nhau này thì biến độ của hệ là :

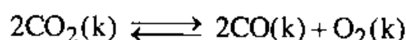
$$v = \mathscr{P} - \mathscr{R}$$

Ta hãy học cách xác định v.

1.3.1. Bằng việc phân tích hệ một cách hệ thống

Ta minh họa phương pháp này bằng một số thí dụ.

■ Cho cân bằng :



$$2CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) + O_2(k)$$

được thực hiện từ những lượng ban đầu nào đó của cả ba cấu tử.

Các áp suất riêng phần $p(CO_2)$, p(CO) và $p(O_2)$, áp suất chung p và nhiệt độ là những thông số cường tính: $\mathscr{P} = 5$.

Các thông số này liên hệ bằng hai hệ thức ($\mathscr{R} = 2$) :

$$p = p(CO_2) + p(CO) + p(O_2) \text{ và } K^o(T) = \frac{p(O_2).p(CO)^2}{p(CO_2)^2.p^o}$$

Như vậy, biến độ của hệ là : v = 5 − 2 = 3. Chỉ cần cố định chẳng hạn p, T và $p(CO_2)$ thì trạng thái cân bằng tương ứng sẽ hoàn toàn được xác định (*).

Các phần mol $x(CO_2)$, $x(CO)$ và $x(O_2)$ cùng có thể được dùng để mô tả các hệ này : số các thông số cường tính khi đó sẽ là 8, nhưng số các hệ thức giữa các thông số khác nhau cũng sẽ tăng lên 3 vì $p_i = x_i.p$ đối với cả ba khí.

■ Bây giờ, cho cân bằng :



$$2CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) + O_2(k)$$

được thực hiện xuất phát từ sự phân li cacbon đioxit nguyên chất đã đưa vào bình phản ứng.

Hệ cũng vẫn có thể được mô tả bằng 5 thông số cường tính, nhưng có **một hệ thức bổ sung** : ở mọi thời điểm các áp suất riêng phần của cacbon monoxit và oxi tỉ lệ hợp thức theo cân bằng :

$$p(CO) = 2p(O_2).$$

Trong các điều kiện này, $\mathcal{R} = 3$, từ đó $v = 5 - 3 = 2$; cố định T và p chẳng hạn là đủ để một trạng thái cân bằng được xác định hoàn toàn.

1.3.2 Áp dụng định lí Gibbs

1.3.2.1. Chứng minh định lí (*)

Cho một hệ kín được tạo thành bởi n cấu tử có mặt trong φ pha khác nhau. Hệ này sẽ hoàn toàn được xác định khi biết ***a*** thông số vật lí (áp suất, nhiệt độ...) (**) và thành phần (xác định từ phân số mol x_i) của từng pha φ. Chú ý rằng, trong mỗi pha $\sum_i x_i^{\varphi} = 1$, số thông số cường tính $\mathcal{P}$ cần xác định là :

$$\mathcal{P} = a + (n-1).\varphi \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Trong hệ được nghiên cứu, mỗi một cấu tử B_i có thể có mặt trong φ pha; ở cân bằng, thế của cấu tử này là như nhau trong tất cả các pha :

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = ... = \mu_i^{\varphi} \quad i \in [1; n]$$

tức là có $n.(\varphi - 1)$ hệ thức.

Thêm nữa, các cấu tử khác nhau tham gia vào các cân bằng hoá học. Giả sử r là số **các cân bằng hoá học độc lập** (***); khi đó các biểu thức của các hằng số K_i^0 lập thành r hệ thức độc lập giữa các thông số của hệ. Sau cùng, phép tính hợp thức của một số phản ứng hoặc một số điều kiện ban đầu có thể đưa vào các hệ thức riêng giữa các thông số cường tính khác nhau. Giả sử q là số **hệ thức bổ sung ở cân bằng giữa các biến số cường tính của các cấu tử trong cùng một pha.**

Số các hệ thức độc lập thể hiện cân bằng của hệ khi đó là :

$$\mathcal{R} = n.(\varphi - 1) + r + q \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Biến độ của hệ suy ra từ các hệ thức **(IV.1)** và **(IV.2)** :

$$v = \mathcal{P} - \mathcal{R} = a + (n-1).\varphi - (n.(\varphi - 1) + r + q)$$

tức là :

$$v = n - r - q + a - \varphi$$

từ đó **định lí Gibbs**, cũng được gọi là *quy tắc pha* :

Biến độ v của một hệ được cho bởi hệ thức :

$$v = n - r - q + a - \varphi \qquad \textbf{(IV.3)}$$

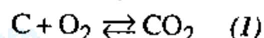
trong đó :

- ***n*** **là số cấu tử của hệ;**
- ***r*** **là số cân bằng hoá học độc lập;**
- ***q*** **là số hệ thức bổ sung ở cân bằng giữa các biến số cường độ của các cấu tử trong cùng một pha;**
- ***a*** **là số yếu tố vật lí thông thường nhất, a bằng 2 : áp suất và nhiệt độ;**
- ***φ*** **là số pha.** (****)

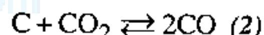
(*) Chứng minh này không cần phải biết.

*(**) Thông thường **a** bằng 2 (áp suất và nhiệt độ) nếu áp suất hoặc nhiệt độ không phải là nhân tố cân bằng hoặc có các nhân tố vật lí khác (B, g, ...) tác động, chính vì lẽ đó, sau đây chúng tôi sẽ kí hiệu **a** là số các nhân tố vật lí cần xét khi nói về các thông số vật lí thực sự là các nhân tố cân bằng, và không phải là 2 như thường có trong công thức.*

(***) N cân bằng là độc lập nếu không một cân bằng nào trong các phương trình - cân bằng là kết quả phối hợp các phương trình cân bằng của hai hoặc nhiều hơn (N – 1) cân bằng khác. Thí dụ :



$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \quad (1)$$



$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO \quad (2)$$



và : $$2C + O_2 \rightleftarrows 2CO \quad (3)$$

là không độc lập; thực vậy :

(3) = (1) + (2)

(****) Một hệ khí chỉ tạo thành một pha duy nhất.

- *Mọi chất ngưng tụ (rắn hoặc lỏng) nguyên chất làm thành một pha duy nhất.*
- *Đối với một hỗn hợp các chất rắn hoặc các chất lỏng, nên xem xét khả năng trộn lẫn của chúng để xác định số pha có mặt.*

Đại lượng **c = n – r** xác định **số cấu tử độc lập** (*) của hệ và tiếp đó là *loại* hệ (*tư liệu 1*)

Chú ý : Nếu một cấu tử vắng mặt ở một trong các pha, thì số phần mol cần xác định giảm đi một đơn vị, Cũng như vậy đối với số các hệ thức; biến độ không thay đổi.

(*) Để xác định sự thay đổi của một hệ nhờ Định lí Gibbs, một số người quan tâm không phải tới các cấu tử của hệ mà tới các cấu tử hoá-lí của nó (xem chương 1 § 1.4).

Vậy việc nghiên cứu số hệ thức tồn tại giữa các thông số cường độ phải quan tâm không chỉ các cân bằng hoá học, mà cả các cân bằng giữa các pha. Sự tiếp cận này dẫn tới cùng một giá trị v; thực vậy, mỗi khi n tăng một đơn vị, r cũng tăng một đơn vị.

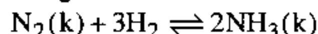
Số các cấu tử độc lập c	loại hệ
1	bậc một
2	bậc hai
3	bậc ba
4	bậc bốn

Tư liệu 1. *Các loại hệ.*

1.3.2.2. Các thí dụ áp dụng

■ Tổng hợp amoniac

Ta xét cân bằng theo phương trình :



$$N_2(k) + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3(k)$$

trong hai trường hợp sau :

• *Trường hợp thứ nhất* : Cân bằng đạt được từ những lượng ban đầu bất kì của mỗi cấu tử.

Trong điều kiện này : $n = 3; r = 1; q = 0; a = 2; \varphi = 1$

và : $v = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$

Trạng thái cân bằng được xác định hoàn toàn bằng việc cố định, chẳng hạn áp suất toàn phần, nhiệt độ và áp suất của amoniac. Nó cũng được xác định đầy đủ bằng cách cố định ba áp suất riêng phần; khi đó thực tế :

– áp suất toàn phần p, tổng áp suất riêng phần p_i được áp đặt.

– hằng số cân bằng K^o được biết lúc ấy, vì nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên nhiệt độ được áp đặt.

• *Trường hợp thứ hai* : Cân bằng đạt được từ hiđro và nitơ theo lượng hợp thức, hay từ amoniac được đưa duy nhất vào bình phản ứng.

Trong cả hai trường hợp này, hiđro và nitơ luôn luôn có tỉ lệ hợp thức. Không thể áp đặt riêng rẽ áp suất riêng phần của hai khí này; bất kể các giá trị của các thông số khác như thế nào : $p(H_2) = 3p(N_2)$.

Áp dụng định lí Gibbs, $q = 1$ và $v = 3 - 1 = 2$; hai thông số cường tính độc lập (thí dụ p và T) đủ để xác định một trạng thái cân bằng.

■ Sự phân huỷ của canxi cacbonat

Ta xét cân bằng theo phương trình :



$$CaCO_3(kt) \rightleftharpoons CaO(k) + CO_2(k)$$

Từ canxi cacbonat nguyên chất, lượng mol cacbon đioxit và canxi oxit là bằng nhau, điều đó không kéo theo một hệ thức bổ sung nào giữa các thông số cường tính ở cân bằng, vì hai sản phẩm này không cùng trong một pha; vậy $q = 0$.

Trong các điều kiện này : $n = 3 ; r = 1 ; q = 0 ; a = 2 ; \varphi = 3$

và : $v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$.

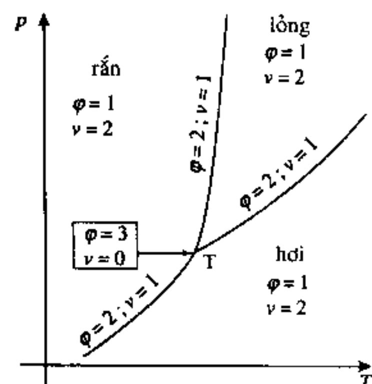
Chỉ một thông số cường tính cũng đủ để xác định trạng thái cân bằng, thí dụ T ; khi đó $p(CO_2) = K^o(T) . p^o$ được biết, cũng như $p = p(CO_2)$.

1.3.2.3. Sự thay đổi trạng thái của chất nguyên chất

Định lí Gibbs còn áp dụng để mô tả chất nguyên chất; với $n = 1$, $r = q = 0$, $a = 2$, biến độ v biểu thị hệ thức :

$$v = 3 - \varphi \quad \textbf{(IV.4)}$$

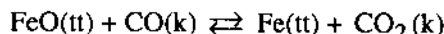
• Nếu φ = 1, ν = 2 : chất nguyên chất ở trong một pha duy nhất và trạng thái của nó được xác định bởi p và T.
• Nếu φ = 2, ν = 1; chất nguyên chất ở cân bằng trong hai pha hoặc p, hoặc T có thể được lựa chọn, thông số khác khi đó được áp đặt.
• Nếu φ = 3, ν = 0 : hệ là bất biến. Trạng thái này chỉ có thể được xác định với một cặp giá trị (p, T) ở điểm ba T, điểm này chỉ phụ thuộc vào chất nguyên chất được xét (thí dụ, $T_T = 273,16$K và $P_T = 6{,}0.10^{-3}$ bar đối với nước).
Các kết quả này tìm được trong biểu đồ Clapeyron của một chất nguyên chất (*tư liệu 2*).



Tư liệu 2. *Giản đồ Clapeyron của một chất nguyên chất, số các pha và biến độ.*

1.4. Lựa chọn các thông số cường tính

Một khi đã xác định biến độ của một hệ ở cân bằng, ta có thể chọn bất kì một thông số cường tính nào để xác định một trạng thái cân bằng không?
Ta minh hoạ vấn đề này với cân bằng khử vustit FeO (wustite) bằng cacbon monooxit:



$$FeO(tt) + CO(k) \rightleftarrows Fe(tt) + CO_2(k)$$

Với cân bằng này, $\Delta_{pu}\nu(g) = 0$; áp suất không phải là yếu tố cân bằng và $a = 1$.
Trong các điều kiện này : $n = 4$; $r = 1$; $q = 0$; $a = 1$; φ = 3
và $\nu = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1$.
Như vậy cố định chỉ một thông số cường tính là đủ để xác định một trạng thái cân bằng của hệ. Nghĩa là để biết được hoặc có thể xác định được tất cả các thông số cường tính khác đặc trưng cho hệ.
Chúng ta kiểm tra lại điều này bằng cách cố định lần lượt nhiệt độ, phần mol của một trong các khí hay một trong các áp suất riêng phần :
■ Nếu T được cố định, $K^o(T)$ được biết nhờ hệ thức :

$$K^o(T) = e^{\mathcal{A}^o(T)/RT}$$

Thêm nữa : $$K^o(T) = \frac{x(CO_2)}{x(CO)} = \frac{1 - x(CO)}{x(CO)} = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}$$

Như vậy có thể xác định x (CO), $x(CO_2)$ và tỉ số của các áp suất riêng phần, nhưng không thể xác định được tổng p.
■ Nếu x (CO) (hay $x(CO_2)$) được cố định, ta có thể suy ra K^o và T, cũng như tỉ số các áp suất riêng phần ; không phải bao giờ cũng xác định được áp suất tổng p.
■ Nếu p(CO) (hay $p(CO_2)$) cố định, ta không thể từ đó suy ra một thông số cường tính nào khác. Ngược lại, nếu cho thêm áp suất toàn phần lúc đó tất cả các thông số cường tính khác có thể được xác định.
Trong ba trường hợp được xét, cần phải biết áp suất toàn phần - nó không phải là yếu tố cân bằng - để có thể xác định mọi thông số ở cân bằng ; kết quả này tổng quát là :

Nếu một thông số vật lí cường tính (p, T, ...) không phải là yếu tố cân bằng, nó vẫn phải được cố định để có thể xác định hoàn toàn trạng thái của hệ ở cân bằng.

1.5. Lợi ích của việc tính biến độ

Trong rất nhiều bài toán về các cân bằng hóa học các phép tính biến độ được yêu cầu sau đó được khai thác. Thực vậy, khi biết biến độ của một hệ ở cân bằng hóa học hoặc có khả năng như vậy, người ta có thể :

- xác định, không cần một phép tính nào khác, rằng một sự thay đổi của một trong các thông số cường tính có làm nhiễu hệ hay không ;
- xác định xem các điều kiện đầu được đưa ra có tương ứng với một trạng thái cân bằng hoặc sẽ cho phép đạt tới một trạng thái như thế hay không ;
- xác định xem các cân bằng có thể là đồng thời hay nối tiếp.

Vì thế xác định biến độ phải là đối tượng được đặc biệt quan tâm. Cuối cùng, ta làm rõ như sau :

Để xác định biến độ của một hệ ở cân bằng, cần phải :

- **đếm số cấu tử hóa học *n* của hệ ;**
- **nhận dạng các cân bằng hóa học khác nhau được sử dụng và xác định số cân bằng hóa học độc lập *r* ;**
- **xác định các thông số vật lí, có thể không phải là các yếu tố cân bằng (bằng cách quan sát chủ yếu là $\Delta_{pu}\nu(k)$) và từ đó suy ra *a* ;**
- **xác định số pha φ của hệ ;**
- **phân tích các điều kiện thực hiện trạng thái cân bằng và kết luận về sự tồn tại của *q* hệ thức riêng giữa các thông số cường tính của các cấu tử cùng một pha ở cân bằng ;**
- **áp dụng định lí Gibbs ;**
- **chứng minh rằng kết quả thu được là phù hợp với kết quả do phương pháp trực tiếp đem lại ;**
- **giải thích giá trị tìm được bằng cách cho một thí dụ về các thông số cường tính cần cố định, không quên cho thông số cường độ (hoặc các thông số cường tính) không phải là yếu tố cân bằng.**

➤ **Luyện tập : Bài tập 1 và 2.**

2 Sự chuyển dịch cân bằng

Khi biết biến độ của một hệ cân bằng, thì điều quan trọng là biết cân bằng tiến triển theo chiều nào khi thay đổi một trong các thông số cường tính. Như ta đã thấy ở *chương 3*, việc sử dụng ái lực hóa học $\mathcal{A}$, entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G$ hay tỉ số phản ứng Q cho phép trả lời câu hỏi.

Ta quan tâm đến mặt định tính của các *chuyển dịch cân bằng* và chỉ xét các hệ mà ở đó chỉ một trong các thông số cường tính hoặc quảng tính thay đổi.

Việc xác định trạng thái cuối của hệ sau nhiễu loạn được thực hiện từ hệ thức Guldberg và Waage và các phương trình cân bằng vật chất (*xem chương 3*).

2.1. Sự chuyển dịch và phá vỡ cân bằng

2.1.1. Khái quát

Trong một hệ cân bằng hoá học, việc thay đổi một thông số cường tính hay quảng tính thường làm cho hệ chuyển dịch sang một trạng thái cân bằng mới. Trạng thái cân bằng cuối có thể thu được do :

- **Sự chuyển dịch cân bằng đầu,** nếu nó tương ứng với cùng hệ hoá - lí.
- **Phá vỡ cân bằng,** nếu nó không tương ứng với cùng hệ hoá - lí (xuất hiện hay biến mất một pha hay một cấu tử) (*)

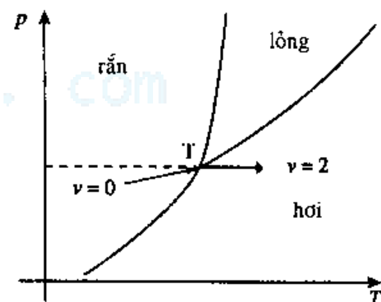
*(*) Trạng thái cuối bao giờ cũng là trạng thái **cân bằng nhiệt động**, tức là tương ứng với entanpi tự do cực tiểu ở T và p không đổi, nhưng không phải nhất thiết với một trạng thái **cân bằng hoá học**.*

■ Với hệ bất biến ($\nu = 0$), tất cả các thông số là cố định và phụ thuộc một cách tự nhiên; mọi thay đổi của một trong chúng gây ra sự phá vỡ cân bằng (*tư liệu 3*).

■ Trong một hệ đơn biến ($\nu = 1$), cân bằng được xác định bằng cách cố định một thông số mà mọi thông số khác phụ thuộc vào nó. Sự thay đổi một thông số khi giữ nguyên tất cả các thông số khác tất yếu sẽ gây ra phá vỡ cân bằng (*tư liệu 4*).

■ Trong một hệ nhị biến ($\nu = 2$), cần phải cố định hai thông số để cho tất cả các thông số khác có thể được xác định : vậy là có thể, trong khi làm thay đổi một thông số cường tính, các thông số khác được giữ nguyên, quan sát một sự chuyển dịch của cân bằng. Từ đó có kết luận sau :

Một sự chuyển dịch cân bằng chỉ có thể quan sát được khi làm thay đổi một thông số cường tính (các thông số khác được giữ nguyên) nếu biến độ của hệ tối thiểu bằng 2.



Tư liệu 3. *Ở điểm ba T ($\nu = 0$), cả ba pha rắn, lỏng và hơi cùng tồn tại. Sự tăng nhiệt độ đẳng áp làm biến mất các pha rắn và lỏng : có sự phá vỡ cân bằng.*

2.1.2. Phương pháp nghiên cứu sự chuyển dịch cân bằng

Có một hệ cân bằng ở trạng thái **1**. Ở thời điểm t, một trong các thông số cường tính (T, p, x_i, ...) hoặc quảng tính (n_i, V, ...) chịu một biến đổi nguyên tố nhanh.

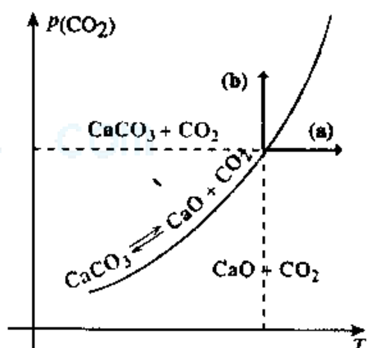
Để nghiên cứu hiệu quả của sự nhiễu loạn này, ta thừa nhận rằng có thể xét hai trạng thái kế tiếp của hệ này :

- Một trạng thái **2**, trong đó chỉ có thông số bị thay đổi là khác với giá trị mà nó đã có ở trạng thái **1**, còn thành phần của hệ thì giữ nguyên không đổi;
- Một trạng thái **3**, tương ứng với **trạng thái cân bằng mới**, sau tiến triển *tự nhiên* của hệ.

Tư liệu 5 tóm tắt phương pháp nghiên cứu :

trạng thái 1	⟶	**trạng thái 2**	⟶	**trạng thái 3**
cân bằng	sự nhiễu loạn do một sự biến đổi nguyên tố của chỉ một thông số của hệ	**ngoài cân bằng**	tiến triển tự nhiên của hệ	**trạng thái cân bằng mới**

Tư liệu 5. *Nghiên cứu sự chuyển dịch cân bằng bởi sự nhiễu loạn nguyên tố.*



Tư liệu 4. *Cân bằng phân huỷ canxi cacbonat :*

$$CaCO_3(kt) \rightleftarrows CaO(kt) + CO_2(k)$$

là đơn biến.

*Sự tăng nhiệt độ đẳng áp **(a)** gây ra sự biến mất hoàn toàn của $CaCO_3$; ngược lại sự tăng đẳng nhiệt của áp suất **(b)** làm CaO biến mất.*

2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nó được nghiên cứu nhờ hệ thức đẳng áp Van't Hoff (*xem* **III.22**) :

$$\frac{d(\ln K^o(T))}{dT} = \frac{\Delta_{pu}H^o(T)}{RT^2}$$

Thực tế có thể dự đoán từ hệ thức :

$$d(\ln K^o(T)) = \frac{\Delta_{pu}H^o(T)}{RT^2}.dT \qquad \textbf{(IV.5)}$$

dấu của đạo hàm của hàm $\ln K^o(T)$ và do đó chiều chuyển dịch cân bằng trong một biến thiên đẳng áp của nhiệt độ.

Như vậy :

■ Đối với một **phản ứng thu nhiệt** ($\Delta_{pu}H^o > 0$), sự tăng nhiệt độ ($dT > 0$) gây ra sự tăng $K^o(T)$, $d(\ln K^o(T)) > 0$, và cân bằng sẽ chuyển dịch về bên phải (chiều 1).

■ Đối với một **phản ứng phát nhiệt** ($\Delta_{pu}H^0 < 0$), sự tăng nhiệt độ ($dT > 0$) gây ra sự giảm của $K^o(T)$, $d(\ln K^o(T)) < 0$, và cân bằng chuyển dịch về bên trái (chiều 2).

Những kết quả này dẫn đến phát biểu khái quát sau (*tư liệu 6*) :

Mọi sự tăng nhiệt độ đều làm chuyển dịch cân bằng theo chiều phản ứng thu nhiệt.

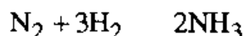
Chú ý : Đối với một phản ứng đoạn nhiệt, $\Delta_{pu}H^0 = 0$, nhiệt độ không phải là một yếu tố cân bằng (đó là trường hợp của sự este hoá, chẳng hạn).

dT>0 ; $\Delta_{pu}H^o$>0 →
– chiều 1 →

Tư liệu 6. *Ảnh hưởng của sự tăng nhiệt độ lên cân bằng hóa học đối với một phản ứng thu nhiệt; sự giảm nhiệt độ chắc chắn sinh ra tác động ngược lại.*

Áp dụng 1

Tổng hợp amoniac theo :

$N_2 + 3H_2$  $2NH_3$

$\Delta_{pu}H^o = -92{,}42 kJ.mol^{-1}$ và $K^o(500K) = 0{,}205$.

1) *Làm rõ hiệu quả của một việc nâng nhiệt độ đẳng áp đối với cân bằng này.*

2) *Kiểm tra lại kết quả bằng cách xác định $K^o(550K)$, $\Delta_{pu}H^o$ được giả định là không đổi trong khoảng [500K; 550K].*

1) Sự tổng hợp amoniac là phát nhiệt : như vậy sự nâng nhiệt độ đẳng áp làm cân bằng chuyển dịch theo chiều **2**, chiều phân li của amoniac.

2) $K^o(550K)$ xác định được bằng cách lấy tích phân hệ thức :

$$d(\ln K^o(T)) = \frac{\Delta_{pu}H^o(T)}{RT^2}.dT$$

vì $\Delta_{pu}H^o$ được giả định là không đổi ở khoảng [500K; 550K] nên :

$$\ln K^o(550K) = \ln K^o(500K) - \frac{\Delta_{pu}H^o}{R}\left[\frac{1}{T}\right]_{500}^{550}$$

từ đó : $K^o(550K) = 2.72.10^{-2}$

Ta thấy rõ là $K^o(550K)$ thấp hơn $K^o(500K)$.

2.3. Tỉ số phản ứng Q và tiến triển của hệ

Có một hệ cân bằng hoá học theo phương trình $\sum_i \nu_i B_i = 0$. Ở *chương* 3 ta đã thiết lập đối với phản ứng này ái lực hoá học $\mathcal{A}$ của hệ bằng (*xem* **III.15a** *và* **III.16**) :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^o - RT.\ln Q \text{ với } Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Thay $\mathcal{A}^o$ bằng $RT.\ln K^o$, biểu thức (**III.15a**) được viết lại :

$$\mathcal{A} = RT.\ln K^o - RT.\ln Q$$

sau cùng có :

$$\mathcal{A} = RT.\ln\frac{K^o}{Q} \quad \textbf{(IV.6)}$$

Hệ thức (**IV.6**) cho phép nghiên cứu ảnh hưởng của các nhiễu loạn đẳng nhiệt của hệ như là sự thay đổi áp suất toàn phần hoặc đưa vào một cấu tử hoạt động hay không hoạt động.

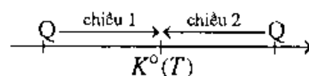
Vì rằng, nếu T là cố định, K^o là cố định; dấu của $\mathcal{A}$ và do đó chiều tiến triển của hệ được xác định dễ dàng khi biết giá trị của Q so với giá trị của K^o (*tư liệu 7*).

Nếu sau nhiễu loạn đẳng nhiệt của một thông số cường tính :

- $Q = K^o$, $\mathcal{A} = 0$: hệ ở cân bằng;
- $Q < K^o$, $\mathcal{A} > 0$: tiến triển *tự nhiên* của hệ sao cho $\mathcal{A}d\xi > 0$, tức là $d\xi > 0$, do đó cân bằng chuyển dịch về bên phải (chiều **1**);
- $Q > K^o$, $\mathcal{A} < 0$: tiến triển *tự nhiên* của hệ là $\mathcal{A}.\,d\xi > 0$, tức là $d\xi < 0$, do đó cân bằng chuyển dịch về bên trái (chiều **2**).

Trong thực tế, sau một nhiễu loạn đẳng nhiệt nguyên tố của một hệ lúc đầu ở cân bằng, chỉ cần đặt Q trong mối quan hệ với K^o, nghiên cứu dấu của dQ hay của $\frac{dQ}{Q}$ (Q bao giờ cũng là dương) ở nhiệt độ không đổi :

$$d\mathcal{A} = -RT.\frac{dQ}{Q} \quad \textbf{(IV.7)}$$



Tư liệu 7. *Sự tiến triển của hệ sau một nhiễu loạn đẳng nhiệt tùy theo giá trị của Q.*

2.4. Ảnh hưởng của áp suất

Ta xét ở nhiệt độ T và dưới áp suất toàn phần p, một hệ kín có một cân bằng hoá học theo phương trình $\sum_i \nu_i B_i = 0$ và chứa một pha khí.

Tỉ số phản ứng Q của cân bằng này có thể viết :

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k}.\prod_{j,\text{ khí}} (a_j)^{\nu_j} \quad \textbf{(IV.8)}$$

(k, c : chất ngưng tụ)

trong đó $\prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k}$ biểu thị tỉ số của phản ứng liên quan đến các chất ngưng tụ và $\prod_{j,\text{ khí}} (a_j)^{\nu_j}$ tỉ số liên quan đến các chất khí.

Giả định các khí là lí tưởng, hoạt độ của khí B_j được viết là $a_j = x_j.\frac{p}{p^o}$, và biểu thức (**IV.8**) trở thành :

$$Q = \prod_{k,c} (a_k)^{\nu_k}.\prod_{j,\,khí} (x_j)^{\nu_j}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu(khí)} \quad \textbf{(IV.9)}$$

với $\Delta_{pu}\nu(k) = \sum_j \nu_j(k)$.

Để biết chiều tiến triển của cân bằng trong một biến thiên áp suất đẳng nhiệt, chỉ cần tính vi phân logarit của biểu thức (**IV.9**). Bỏ qua ảnh hưởng của áp suất lên hoạt động của các pha ngưng tụ và coi như chỉ có áp suất thay đổi, ta có :

$$\frac{dQ}{Q} = \Delta_{pu}\nu(k).\frac{dp}{p} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

Khi tăng áp suất, $dp > 0$; sẽ có kết quả là :

- Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) > 0$, dQ là dương. Điều này dẫn đến $Q > K^o$: sự chuyển dịch sang trạng thái cân bằng mới bằng cách phản ứng theo chiều **2** ; ta nói là cân bằng chuyển dịch về bên trái (chiều **2**).
- Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) < 0$, dQ là âm. Do đó $Q < K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên phải (chiều **1**).
- Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) = 0$, dQ là bằng không, nên $Q = K^o$. Hệ không bị nhiễu loạn bởi biến thiên của áp suất : áp suất khi ấy không phải là yếu tố của cân bằng (*xem* §1.1).

Trong trường hợp thông thường, sự chuyển dịch của hệ được mô tả bằng **định luật Le Chatelier** (*) (*tư liệu 8*) :

Mọi sự tăng áp suất đẳng nhiệt làm hệ tiến triển theo chiều làm giảm lượng chất khí.

*(*) Định luật này là một thí dụ về luật chừng mực điều tiết : sau sự thay đổi của một thông số, hệ tiến triển sao cho biến thiên của thông số này là nhỏ nhất (chừng mực nhất). Ta sẽ thấy, ở các đoạn **2.5** và **2.6**, các thí dụ khác về ứng dụng định luật chừng mực này.*

$\Delta_{pu}\nu(k)>0$; $dp>0$

← chiều 2

Tư liệu 8. *Ảnh hưởng của sự tăng áp suất đẳng nhiệt lên một cân bằng hoá học; một sự giảm áp suất chắc chắn sinh ra một tác động ngược lại.*

Áp dụng 2

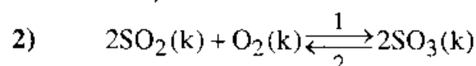
Đối với cân bằng tổng hợp lưu huỳnh trioxit theo : $2SO_2(k) + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3(k)$

hiệu suất chuyển hoá của SO_2 khi các chất phản ứng lấy theo tỉ lệ hợp thức là ρ = 0,80 dưới áp suất toàn phần 1,0 bar ở 550°C.

1) *Làm rõ tác động của sự tăng đẳng nhiệt của áp suất đối với tổng hợp lưu huỳnh trioxit.*

2) *Kiểm tra lại kết quả bằng cách xác định tỉ lệ chuyển hoá của SO_2 ở 550°C, dưới áp suất 4,0 bar.*

1) Với cân bằng này, $\Delta_{pu}\nu(k) = 2 - 1 - 2 = -1$: sự tăng áp suất tạo thuận lợi cho việc tổng hợp lưu huỳnh trioxit (chuyển dịch của cân bằng theo chiều **1**).



2) $2SO_2(k) + O_2(k) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2SO_3(k)$

lượng ban đầu : $2n_o$ $\quad n_o$
(mol)
lượng ở cân bằng :
(mol) $\quad 2n_o(1-\rho) \quad n_o(1-\rho) \quad 2n_o\rho$

Chú ý là lượng chất khí của hệ ở cân bằng là $n_t = n_o(3-\rho)$, hằng số cân bằng được viết :

$$K^o = \frac{p(SO_3)^2.p^o}{p(SO_2)^2.p(O_2)} = \frac{\rho^2.(3-\rho).p^o}{(1-\rho)^3.p}$$

Nhiệt độ được giữ không đổi, K^o không đổi.

Khi kí hiệu ρ_1 là hiệu suất chuyển hoá của SO_2 dưới áp suất 1,0 bar và ρ_4 là hiệu suất chuyển hoá dưới áp suất 4,0 bar, ta có :

$$\frac{\rho_4^2.(3-\rho_4)}{(1-\rho_4)^3.4} = \frac{\rho_1^2.(3-\rho_1)}{(1-\rho_1)^3.1}$$

tức là : $\quad \boldsymbol{\rho_4 = 0,87}$.

Hiệu suất chuyển hóa SO_2 tăng, điều đó thể hiện rõ ràng sự tiến triển theo chiều **1** của cân bằng.

➤ **Luyện tập : Bài tập 4.**

2.5. Ảnh hưởng của sự đưa vào một cấu tử trơ

Cấu tử trơ là cấu tử không tác động vào phương trình cân bằng của phản ứng được xét.

2.5.1. Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, đưa một khí trơ vào hệ khí lí tưởng.

Đối với một cân bằng chỉ gồm các khí được xem là khí lí tưởng, tỉ số phản ứng có thể được viết (*xem* **III.28**) :

$$Q = \prod_{i,k}(a_i)^{\nu_i} = \prod_i (n_i)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{R.T}{V.p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu(k)} \qquad \textbf{(IV.11)}$$

Thêm một khí trơ sẽ làm thay đổi lượng tổng cộng của n chất khí ; vì ở thể tích và nhiệt độ không đổi, Q là độc lập với n. Khi thêm một khí trơ, Q và ái lực hoá học $\mathcal{A}$ không đổi : hệ không bị rối loạn.

Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, thêm một khí trơ vào một hệ kín lí tưởng ở cân bằng không gây ra một chuyển dịch nào của cân bằng.

2.5.2. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, thêm một khí trơ vào hệ khí lí tưởng.

Với một cân bằng chỉ gồm các khí được xem là khí lí tưởng, tỉ số phản ứng có thể được viết (*xem* **III.27**) :

$$Q = \prod_{i,k}(a_i)^{\nu_i} = \prod_i (n_i)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{n.p^o}\right)^{\Delta_{pu}\nu(k)} \qquad \textbf{(IV.12)}$$

Lấy đạo hàm hệ thức logarit này trong đó chỉ có n thay đổi :

$$\frac{dQ}{Q} = -\Delta_{pu}\nu(k).\frac{dn}{n} \qquad \textbf{(IV.13)}$$

Khi n tăng, dn > 0; dẫn tới kết quả (*tư liệu 9*) :

- nếu $\Delta_{pu}\nu(k) = 0$; dQ = 0, do đó $Q = K^o$ và cân bằng không chuyển dịch;
- nếu $\Delta_{pu}\nu(k) > 0$; dQ < 0, do đó $Q < K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên phải (chiều **1**);
- nếu $\Delta_{pu}\nu(k) < 0$, dQ > 0, do đó $Q > K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên trái (chiều **2**).

Việc thêm khí trơ vào một hệ khí lí tưởng, ở áp suất và nhiệt độ không đổi, gây ra sự chuyển dịch cân bằng theo chiều tăng lượng các chất khí.

$\Delta_{pu}\nu(k) > 0$; dn>0 →
– chiều 1 →

Tư liệu 9. *Ảnh hưởng khi thêm khí trơ đẳng nhiệt và đẳng áp vào hệ khí lí tưởng.*

2.5.3. Trường hợp các hệ khác

■ Các kết quả thu được ở trên được áp dụng khi thêm một khí trơ, ở nhiệt độ và áp suất hay thể tích không đổi trong trường hợp của một hệ nhiều pha chứa một pha khí.

■ Ở nhiệt độ không đổi, việc thêm một chất rắn hay một chất lỏng nguyên chất với khối lượng nhỏ, nghĩa là không gây ra biến thiên áp suất cũng không gây ra thay đổi thể tích của hệ sẽ không có tác động lên cân bằng được xét.

■ Đối với một hệ ở pha lỏng, tỉ số phản ứng có thể được viết khi dung dịch loãng và lí tưởng (*xem* **III.31**) :

$$Q = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^o}\right)^{\nu_i} = \frac{\prod_i (n_i)^{\nu_i}}{(C^o.V)^{\Delta_{pu}\nu(\text{hoà tan})}} \qquad \textbf{(IV.14)}$$

trong đó $\Delta_{pu}V$(hoà tan) là tổng số các hệ số hợp thức của chất hoà tan.

• Thêm một dung môi trơ chỉ có tác động pha loãng hệ, nghĩa là làm tăng thể tích của hệ. Để biết ảnh hưởng của chất thêm này, ta lấy đạo hàm hệ thức logarit (**IV.14**) lúc ấy chỉ có V thay đổi :

$$\frac{dQ}{Q} = -\Delta_{pu}V(\text{hòa tan}).\frac{dV}{V} \qquad \textbf{(IV.15)}$$

Khi V tăng, dV > 0; dẫn tới kết quả :

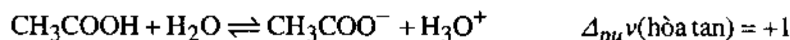
• nếu $\Delta_{pu}\nu = 0$, dQ = 0, từ đó $Q = K^o$ và cân bằng không thay đổi;

• nếu $\Delta_{pu}\nu > 0$, dQ < 0, từ đó $Q < K^o$ và cân bằng chuyển dịch về phía phải (chiều **1**).

• nếu $\Delta_{pu}\nu < 0$, dQ > 0, từ đó $Q > K^o$ và cân bằng chuyển dịch về phía trái (chiều **2**).

Sự pha loãng một hệ lỏng ở cân bằng làm chuyển dịch cân bằng theo chiều tăng lượng các chất hoà tan.

Như vậy, việc pha loãng tạo thuận lợi cho sự phân li axit axêtic :



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad \Delta_{pu}\nu(\text{hòa tan}) = +1$$

• Từ hệ thức (**IV.14**), dễ dàng nhận thấy rằng :

Việc thêm một lượng nhỏ một chất hoà tan trơ không có ảnh hưởng đối với một dung dịch loãng và lí tưởng.

2.6. Ảnh hưởng của việc đưa vào một cấu tử hoạt động

Cấu tử hoạt động là cấu tử tác động đến phương trình cân bằng của phản ứng được xét.

2.6.1. Thêm một cấu tử hoạt động rắn hoặc lỏng nguyên chất.

Một cấu tử rắn hoặc lỏng nguyên chất có hoạt độ bằng một, bất kể lượng xem xét là thế nào; vì vậy tỉ số phản ứng Q và ái lực hoá $\mathcal{A}$ của hệ không thay đổi khi thêm một cấu tử như thế; nếu hệ ở cân bằng; nó vẫn ở nguyên như vậy.

Ở nhiệt độ và áp suất hay thể tích không đổi, việc thêm một cấu tử hoạt động rắn hoặc lỏng vào hệ cân bằng sẽ không có một ảnh hưởng nào đối với trạng thái cân bằng.

2.6.2. Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, thêm một khí hoạt động vào hệ khí lí tưởng.

Ở thời điểm t, một lượng dn_i của khí B_i là chất phản ứng hay sản phẩm của phản ứng, được đưa vào hệ ở nhiệt độ và thể tích không đổi. Ngay lập tức lượng n_i của khí B_i và lượng tổng cộng n của chất khí tăng lên.

Để biết ảnh hưởng của chất thêm này đối với cân bằng chỉ cần lấy đạo hàm logarit của biểu thức (**IV.11**) trong đó chỉ có n_i thay đổi :

$$\frac{dQ}{Q} = \nu_i . \frac{dn_i}{n_i} \quad \text{(IV.16)}$$

Khi mà lượng n_i tăng ($dn_i > 0$), dấu của dQ chỉ phụ thuộc vào dấu của ν_i, tức là vào tính chất của B_i;

Nếu B_i là một chất phản ứng, ν_i là âm, lúc đó dQ < 0, thành ra $Q < K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên phải (chiều **1**) : hệ tiến triển theo chiều tiêu thụ chất phản ứng được đưa vào;

Nếu B_i là một sản phẩm, ν_i dương, lúc đó dQ > 0, do đó $Q > K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên trái (chiều **2**) : hệ tiến triển theo chiều tiêu thụ sản phẩm được cho vào.

Ở nhiệt độ và thể tích không đổi, việc thêm một khí hoạt động vào hệ khí lí tưởng ở cân bằng gây ra sự chuyển dịch của cân bằng theo chiều tiêu thụ chất thêm vào.

2.6.3. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, thêm một khí hoạt động vào hệ khí lí tưởng

Nhiệt độ và áp suất là không đổi, thì nên sử dụng hệ thức (**IV.12**) để biết ảnh hưởng của việc thêm khí hoạt động B_i. Khi đó lượng khí B_i là (n_i) và lượng tổng n của các khí. Lấy đạo hàm biểu thức logarit (**IV.12**) trong đó n_i và n thay đổi (*) :

$$\frac{dQ}{Q} = \nu_i . \frac{dn_i}{n_i} - \Delta_{pu}\nu(k) . \frac{dn}{n} \quad \text{(IV.17)}$$

Khi lượng n_i tăng ($dn_i > 0$), dấu của dQ phụ thuộc vào dấu của ν_i và tỉ lệ hợp thức của phản ứng, nghĩa là phụ thuộc giá trị và dấu của $\Delta_{pu}\nu(k)$.

■ Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) = 0$, hệ thức (**IV.17**) chỉ còn là biểu thức (**IV.16**) :

Thêm một khí hoạt động, ở áp suất và nhiệt độ không đổi, vào hệ khí lí tưởng ở cân bằng của phản ứng được xét không có biến thiên về lượng của chất khí ($\Delta_{pu}\nu(k) = 0$), thể hiện bằng sự tiêu thụ khí được đưa vào dư thừa.

■ Nếu $\Delta_{pu}\nu(k) \neq 0$, hệ thức (**IV.17**) không tự giản lược hóa và dấu của dQ phụ thuộc vào trạng thái của cân bằng đầu của hệ ngay trước lúc nhiễu loạn và đặc biệt là vào phần mol x_i của cấu tử thêm vào.

(*) Nói chung, $dn_i = dn$; tuy nhiên, nếu thêm oxi, việc này thường thực hiện bằng cách đưa không khí vào (1/5 O_2 và 4/5 N_2). Trong các điều kiện này :

$$dn = 5dn\,(O_2)$$

Các kết quả được thiết lập ở đây còn được áp dụng khi ở nhiệt độ và áp suất hay thể tích không đổi, thêm một khí hoạt động trong trường hợp hệ nhiều pha có chứa một pha khí.

Như vậy, trong trường hợp $dn = dn_i$:

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_i}{n}.\left(\frac{v_i}{x_i} - \Delta_{pu}v\right)$$

tức là :

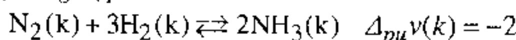
$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn_i.\Delta_{pu}v}{n.x_i}.\left(\frac{v_i}{\Delta_{pu}v} - x_i\right) \qquad \textbf{(IV.18)}$$

Để biết ảnh hưởng của việc thêm khí B_i trong trường hợp này, cần phải biết $v_i, \Delta_{pu}v$ và x_i ; **như vậy là không có đáp số chung :** sự chuyển dịch của hệ có thể là B_i bị tiêu thụ hoặc, trái lại, được sinh ra.

Ta hãy minh họa kết quả này trong trường hợp tổng hợp amoniac.

Áp dụng 3

Xác định ảnh hưởng khi thêm hiđro hay nitơ hay amoniac ở áp suất và nhiệt độ không đổi đối với sự tổng hợp amoniac :



$$N_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2NH_3(k) \quad \Delta_{pu}v(k) = -2$$

Với phản ứng này, tỉ số phản ứng Q được viết là :

$$Q = \frac{n(NH_3)^2}{n(H_2)^3.(N_2)}.\left(\frac{p}{n.p^o}\right)^{-2}$$

■ *Thêm amoniac*

Chỉ có $n(NH_3)$ và n biến thiên, với $dn(NH_3) = dn$ và $dn > 0$:

$$\frac{dQ}{Q} = 2.\frac{dn(NH_3)}{n(NH_3)} + 2\frac{dn}{n}$$

dQ là dương, từ đó $Q > K^o$; cân bằng chuyển dịch về bên trái theo chiều **2**, chiều tiêu thụ amoniac.

■ *Thêm hiđro*

Chỉ có $n(H_2)$ và n biến thiên, với $dn(H_2) = dn$ và $dn > 0$:

$$\frac{dQ}{Q} = -3.\frac{dn(H_2)}{n(H_2)} + 2\frac{dn}{n} = \frac{-2dn(H_2)}{n.x(H_2)}.\left(\frac{3}{2} - x(H_2)\right)$$

Vì $x(H_2) \le 1$, số lượng trong ngoặc đơn là dương nên dQ là âm ; khi đó $Q < K^o$ và cân bằng chuyển dịch về bên phải, theo chiều **1**, chiều tiêu thụ hiđro.

■ *Thêm nitơ*

Chỉ có $n(N_2)$ và n biến thiên, với $dn(N_2) = dn$ và $dn > 0$:

$$\frac{dQ}{Q} = -\frac{dn(N_2)}{n(N_2)} + 2\frac{dn}{n} = \frac{-2dn(N_2)}{n.x(N_2)}.\left(\frac{1}{2} - x(N_2)\right)$$

Dấu của dQ phụ thuộc vào dấu của biểu thức trong ngoặc đơn, do đó phụ thuộc vào giá trị của $x(N_2)$ trước khi nhiễu loạn :

- nếu $x(N_2) < \frac{1}{2}$, $dQ < 0$ từ đó $Q < K^o$: cân bằng chuyển dịch về bên phải, theo chiều **1**, chiều tiêu thụ nitơ ;
- nếu $x(N_2) > \frac{1}{2}$, $dQ > 0$ từ đó $Q > K^o$: cân bằng chuyển dịch về bên trái, theo chiều **2**, chiều tạo ra nitơ ;
- nếu $x(N_2) = \frac{1}{2}$, $dQ = 0$, từ đó $Q = K^o$: hệ dường như không bị nhiễu loạn khi thêm một lượng cực nhỏ nitơ ; trong thực tế, sự rối loạn lúc đó là ở bậc hai và chuyển dịch của hệ với $x(N_2) > \frac{1}{2}$.

*Chú ý : Có thể chứng minh rằng, trong mọi trường hợp, sự nhiễu loạn được thực hiện theo chiều mà **phân số mol** $x_i = \frac{n(B_i)}{n}$ giảm, điều mà, như chúng ta vừa thấy, không nhất thiết tương ứng với sự giảm của **lượng** $n(B_i)$.*

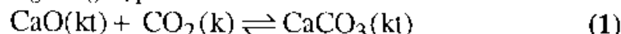
► **Luyện tập : Bài tập 3, 5 và 6**

3 Nghiên cứu một vài hệ

Ta kết thúc việc nghiên cứu các cân bằng hóa học bằng việc giải một vài bài tập kinh điển minh họa các khái niệm được nghiên cứu ở chương này.

3.1. Sự thiết lập và phá vỡ cân bằng

Ở 1073K, cân bằng tổng hợp canxi cacbonat theo :



$$CaO(kt) + CO_2(k) \rightleftharpoons CaCO_3(kt) \qquad (1)$$

có hằng số K^o (1073K) = 2,50

Ở 1073K, ta đặt trong bình có thể tích không đổi V = 10,0*l, một lượng* n_o *= 0,20 mol canxi oxit và đưa dần vào một lượng n cacbon đioxit. Vẽ đồ thị* $p(CO_2) = f(n)$.

■ Hệ được nghiên cứu khi ở cân bằng, có biến độ :

$$v = n + a - q - r - \varphi$$

với n = 3 ($CaCO_3$, CaO và CO_2), a = 2(p, T), r = 1 ; q = 0 (mỗi cấu tử là duy nhất trong pha của nó) và φ = 3 (hai rắn và một khí), tức là ν = 1. Bằng việc cố định một thông số, ở đây là nhiệt độ T = 1073K, trạng thái cân bằng được xác định hoàn toàn và tất cả các thông số cường tính khác đều có thể tính được, nhất là $p(CO_2)_{cb}$:

$$p(CO_2)_{cb} = \frac{p^o}{K^o} = 0{,}40 \text{ bar}$$

■ Lúc đầu, $p(CO_2) = 0$, hệ ở ngoài cân bằng.

Ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng (1), bằng : (*xem* **IV.6**) :

$$\mathcal{A} = RT.\ln\frac{K^o}{Q} = RT.\ln\frac{p(CO_2)}{p(CO_2)_{cb}}$$

là âm và hệ có thể sẽ tiến triển theo chiều phân hủy canxi cacbonat. Với sự vắng mặt của $CaCO_3$, không phản ứng nào có thể xảy ra và cacbon đioxit tích tụ lại, áp suất của nó tăng.

■ Đến khi $\mathcal{A} = 0$, nghĩa là $p(CO_2) = p(CO_2)_{cb}$, có cân bằng và xuất hiện $CaCO_3$, giả sử với $n(CO_2) = n_i$, mà :

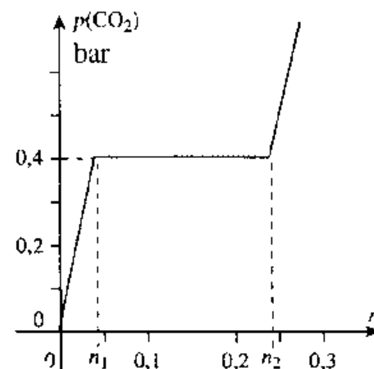
$$n_1 = \frac{p(CO_2)_{cb}.V}{RT} = \frac{0{,}40.10^5.10{,}0.10^{-3}}{8{,}31.1073} = 0{,}045 \text{ mol}$$

thì sẽ có một cân bằng, và $p(CO_2)$ sẽ giữ không đổi chừng nào vẫn còn canxi oxit; sự phá vỡ cân bằng sẽ xảy ra với $n(CO_2) = n_2$, mà :

$$n_2 = n_1 + n_o = 0{,}245 \text{ mol}$$

■ Lúc đó có thể thiết lập các phương trình khác nhau $p(CO_2) = f(n)$ và đồ thị tương ứng (*tư liệu 10*) :

- với $0 \le n \le n_1$, $p(CO_2) = n.\dfrac{RT}{V} = 8{,}92\, n$ bar ;
- với $n_1 \le n \le n_2$, $p(CO_2) = p(CO_2)_{cb} = 0{,}40$ bar.
- với $n \ge n_2$, $p(CO_2) = (n - n_o).\dfrac{RT}{V} = 8{,}92(n - n_o)$ bar

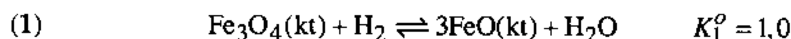


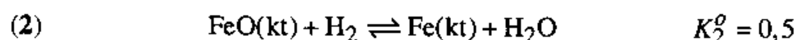
Tư liệu 10. *Sự thay đổi áp suất của* CO_2

▸ **Luyện tập : Bài tập 9.**

3.2. Các cân bằng nối tiếp

Sự khử manhetit Fe_3O_4 bằng hiđro được thực hiện theo hai giai đoạn :


(1) $Fe_3O_4(kt) + H_2 \rightleftharpoons 3FeO(kt) + H_2O$ $\qquad K_1^o = 1,0$


(2) $FeO(kt) + H_2 \rightleftharpoons Fe(kt) + H_2O$ $\qquad K_2^o = 0,5$

Ở 950K, người ta đặt trong một bình có thể tích không đổi, một lượng $n_o = 1,0.10^{-2}$ mol manhetit và thêm dần dần lượng n hiđro vào.

Vẽ đồ thị $y = \dfrac{p(H_2)}{p} = f(n)$.

■ Các biểu thức của hai hằng số này là đồng nhất :

$$K_1^o = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \text{ và } K_2^o = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$$

Về mặt giá trị : $K_1^o \neq K_2^o$, hai cân bằng không thể diễn ra đồng thời, vì thế chúng tất yếu phải là **nối tiếp**. Kết quả này là tổng quát :

Hai cân bằng mà các hằng số có cùng một biểu thức, nhưng các giá trị về số khác nhau, phải là nối tiếp.

■ Cân bằng (1) sử dụng hỗn hợp đầu $Fe_3O_4 + H_2$ được thiết lập đầu tiên. Ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng này bằng (*xem* **IV.6**) :

$$\mathcal{A}_1 = RT.\ln\frac{K_1^o}{Q} = RT.\ln\frac{K_1^o}{\dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

Khi đưa hiđro vào, $\mathcal{A}_1$ dương ; cân bằng thiết lập ngay lập tức và khi vẫn còn manhetit :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{p(H_2)}{p(H_2) + p(H_2O)} = \frac{1}{1 + \dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

tức là :
$$y = \frac{1}{1 + K_1^o} = 0,5$$

Việc đưa hiđro vào ở thể tích và nhiệt độ không đổi làm chuyển dịch cân bằng (1) về bên phải, theo chiều tiêu thụ H_2 ; từ đó có cân bằng :

	Fe_3O_4	+	H_2	$\rightleftharpoons$	3FeO (kt)	+	H_2O
Lượng đưa vào (mol)	$1,0.10^{-2}$		n_1		0		0
lượng ở cuối cân bằng (mol)	0		$n_1 - 1,0.10^{-2}$		$3,0.10^{-2}$		$1,0.10^{-2}$

Ở cuối cân bằng :

$$K_1^o = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} = \frac{n(H_2O)}{n(H_2)} = \frac{1,0.10^{-2}}{n_1 - 1,0.10^{-2}} = 1,0$$

từ đó : $n_1 = 2,0.10^{-2}$ mol và $n(H_2)_1 = n(H_2O)_1 = n_o = 1,0.10^{-2}$ mol.

Cân bằng (1) áp đặt **y = 0,5** đối với $\mathbf{0 \leq n \leq 2,0.10^{-2}}$ **mol.**

■ Khi phản ứng thứ nhất kết thúc, ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng (2) bằng :

$$\mathscr{A}_2 = RT.\ln\frac{K_2^o}{Q} = RT.\ln\frac{K_2^o}{\frac{p(H_2O)_1}{p(H_2)_1}} = RT.\ln(0,5) = -RT.\ln 2$$

$\mathscr{A}_2$ âm : phản ứng (**2**) vì vậy không xảy ra ngay khi phản ứng thứ nhất ngừng. Nó chỉ có thể xảy ra nếu $\mathscr{A}_2$ trở thành dương hoặc bằng không ($\mathscr{A}_2 \geq 0$), tức là khi :

$$\frac{p(H_2O)_2}{p(H_2)_2} = \frac{n(H_2O)_2}{n(H_2)_2} = K_2^o = 0,5$$

Vì $n(H_2O)_2 = n(H_2O)_1 = 1,0.10^{-2}$ mol, sự khử khởi động với $n(H_2)_2 = 2,0.10^{-2}$ mol, nghĩa là với $n_2 = n_0 + n(H_2)_2 = 3,0.10^{-2}$ mol.

Với $\mathbf{2,0.10^{-2}} \leq \boldsymbol{n} \leq \mathbf{3,0.10^{-2}}$, không có phản ứng, mà chỉ có sự tăng của $n(H_2)$: từ đó :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{n(H_2)}{n(H_2) + n(H_2O)}$$

với : $n(H_2O) = n(H_2O)_1 = 1,0.10^{-2}$ và $n(H_2) = n - 1,0.10^{-2}$

từ đó : $$\mathbf{y = 1 - \frac{1,0.10^{-2}}{\boldsymbol{n}}}$$

■ Việc đưa hiđro vào, ở thể tích và nhiệt độ không đổi, với n > n_2 làm chuyển dịch cân bằng (**2**) về bên phải, theo chiều tiêu thụ của H_2 chừng nào còn sắt (II) oxit FeO :

	FeO (kt)	+ H_2	⇌ Fe (kt)	+ H_2O
lượng đưa vào (mol)	$3,0.10^{-2}$	$n_3 - 1,0.10^{-2}$	0	$1,0.10^{-2}$
lượng ở cuối cân bằng (mol)	0	$n_3 - 4,0.10^{-2}$	$3,0.10^{-2}$	$4,0.10^{-2}$

Ở cuối cân bằng :

$$K_2^o = \frac{p(H_2O)_3}{p(H_2)_3} = \frac{n(H_2O)_3}{n(H_2)_3} = \frac{4,0.10^{-2}}{n_3 - 4,0.10^{-2}} = 0$$

Do đó : $n_3 = 12.10^{-2}$ mol và $n(H_2)_3 = 8,0.10^{-2}$ mol

- **Với $\mathbf{3,0.10^{-2}} \leq \mathbf{n} \leq \mathbf{12.10^{-2}}$**, cân bằng (**2**) được thực hiện :

$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{p(H_2)}{p(H_2) + p(H_2O)} = \frac{1}{1 + \frac{p(H_2O)}{p(H_2)}}$$

tức là : $$y = \frac{1}{1 + K_2^o} = 2/3$$

- **Với $\boldsymbol{n} \geq \mathbf{12.10^{-2}}$**, không còn có thể có phản ứng nữa và có sự tích tụ H_2, khi đó :

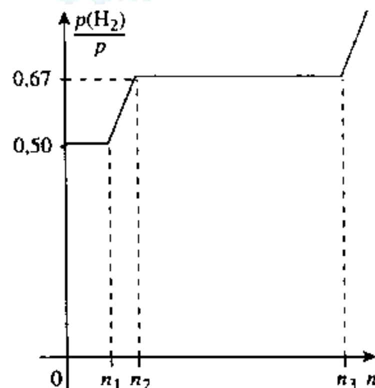
$$y = \frac{p(H_2)}{p} = \frac{n(H_2)}{n(H_2) + n(H_2O)}$$

với : $n(H_2O)_4 = n(H_2O)_3 = 4,0.10^{-2}$ và $n(H_2)_4 = n - 4,0.10^{-2}$

từ đó : $$\mathbf{y = 1 - \frac{4,0.10^{-2}}{\boldsymbol{n}}}$$

Tư liệu 11 trình bày các kết quả thu được.

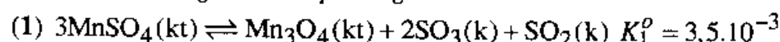
➤ Luyện tập : Bài tập 12.

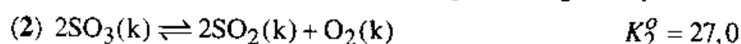


Tư liệu 11. *Sự biến đổi của $\frac{p(H_2)}{p} = f(n)$ khi khử sắt oxit bằng cách đưa dần dần hiđro vào.*

3.3. Các cân bằng đồng thời

Cho hai cân bằng theo các phương trình :


(1) $3MnSO_4(kt) \rightleftharpoons Mn_3O_4(kt) + 2SO_3(k) + SO_2(k)$ $K_1^o = 3{,}5.10^{-3}$


(2) $2SO_3(k) \rightleftharpoons 2SO_2(k) + O_2(k)$ $K_2^o = 27{,}0$

Ở 1300K trong một bình phản ứng lúc đầu là chân không có thể tích $V = 10{,}0l$ chứa 0,10 mol mangan sunfat $MnSO_4$. Xác định các áp suất riêng phần, áp suất toàn phần và thành phần của hệ ở cân bằng.

■ Ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng (1) là :

$$\mathcal{A}_1 = RT.\ln\frac{K_1^o}{Q} = RT.\ln\frac{K_1^o.p^{o3}}{p(SO_3)^2.p(SO_2)}$$

với $$K_1^o = \frac{p(SO_3)_{cb}^2.p(SO_2)_{cb}}{p^{o3}} \qquad \textbf{(IV.19)}$$

Lúc đầu, $\mathcal{A}_1$ dương, phản ứng (1) diễn ra và cân bằng (1) có thể thiết lập nếu mangan sunfat là dư thừa.

■ Ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng (2) là :

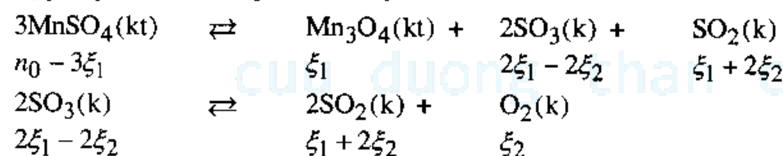
$$\mathcal{A}_2 = RT.\ln\frac{K_2^o}{Q} = RT.\ln\frac{K_2^o.p(SO_3)^2.p^o}{p(SO_2)^2.p(O_2)}$$

với : $$K_2^o = \frac{p(SO_2)_{cb}^2.p(O_2)_{cb}}{p(SO_3)_{cb}^2.p^o} \qquad \textbf{(IV.20)}$$

Ngay khi một lượng lưu huỳnh trioxit SO_3 xuất hiện, $\mathcal{A}_2$ là dương ; cân bằng (2) có thể cũng được thiết lập ngay từ lúc đầu. Vậy các cân bằng (1) và (2) là đồng thời.

■ Giả sử ξ_1 và ξ_2 là độ tiến triển của hai phản ứng ở cân bằng ; ta biểu diễn lượng của từng cấu tử của hệ ở cân bằng khi lưu ý rằng :

Khi hai cân bằng là đồng thời, các thông số cường tính của hệ (p, T, p_i, x_i, ...) là chung của hai hệ đó.



$3MnSO_4(kt)$	$\rightleftharpoons$	$Mn_3O_4(kt)$ +	$2SO_3(k)$ +	$SO_2(k)$
$n_0 - 3\xi_1$		ξ_1	$2\xi_1 - 2\xi_2$	$\xi_1 + 2\xi_2$
$2SO_3(k)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_2(k)$ +	$O_2(k)$	
$2\xi_1 - 2\xi_2$		$\xi_1 + 2\xi_2$	ξ_2	

Tổng lượng của các chất khí là $n = 3\xi_1 + \xi_2$.

Các áp suất riêng phần biểu diễn theo ξ_1, ξ_2 và p :

$$p(SO_3)_{cb} = \frac{2(\xi_1 - \xi_2)}{3\xi_1 + \xi_2}p\ ;\ p(SO_2)_{cb} = \frac{\xi_1 + 2\xi_2}{3\xi_1 + \xi_2}p\ ;\ p(O_2)_{cb} = \frac{\xi_2}{3\xi_1 + \xi_2}p$$

Khi phân tích tử số của ba biểu thức này, ta có :

$$2(\xi_1 - \xi_2) = 2(\xi_1 + 2\xi_2) - 6\xi_2$$

tức là : $$p(SO_3)_{cb} = 2p(SO_2)_{cb} - 6p(O_2)_{cb} \qquad \textbf{(IV.21)}$$

■ Như vậy có một hệ thức riêng ở cân bằng giữa các cấu tử của pha khí.

Bây giờ ta tính biến độ (*xem* **IV.3**) với :

$$n = 5\ ;\ a = 2\ ;\ r = 2\ ;\ q = 1\ ;\ \varphi = 3$$

ta sẽ có : $$v = 5 - 2 - 1 + 2 - 3 = 1.$$

Chỉ cần biết nhiệt độ (từ đó suy ra được K_1^o và K_2^o) là đủ để xác định hoàn toàn hệ, như chúng ta sắp xác minh.

■ Ta xác định các áp suất riêng phần nhờ các hệ thức (**IV.19**), (**IV.20**) và (**IV.21**) :

$$K_1^o.K_2^o = \frac{p(SO_2)_{cb}^3.p(O_2)_{cb}}{p^{o4}} \qquad \textbf{(IV.22)}$$

và $$K_1^o = \frac{p(SO_3)_{cb}^2.p(SO_2)_{cb}}{p^{o3}}$$

$$= [2p(SO_2)_{cb} - 6p(O_2)_{cb}]^2.\frac{p(SO_2)_{cb}}{p^{o3}} \qquad \textbf{(IV.23)}$$

Việc giải hệ các phương trình (**IV.22**) và (**IV.23**) dẫn tới :
$p(SO_2)_{cb} = 0{,}738$ bar ; $p(O_2)_{cb} = 0{,}235$ bar ; $p(SO_3)_{cb} = 0{,}069$ bar.

■ Áp suất toàn phần, tổng lượng chất khí và các độ tiến triển ξ_1 và ξ_2 được rút ra từ đó : $p = p(SO_3)_{cb} + p(SO_2)_{cb} + p(O_2)_{cb} = 1{,}042$ bar.

$$n = \frac{p.V}{RT} = 9{,}64.10^{-2} \text{ mol}$$

$$\xi_2 = n \times \frac{p(O_2)}{p} = 2{,}17.10^{-2} \text{ mol và } \xi_1 = \frac{n - \xi_2}{3} = 2{,}49.10^{-2} \text{ mol}$$

Như vậy thành phần của hỗn hợp ở cân bằng là :

cấu tử	$MnSO_4$	Mn_3O_4	SO_3	SO_2	O_2
lượng	$n_0 - 3\xi_1$	ξ_1	$2(\xi_1 - \xi_2)$	$\xi_1 + 2\xi_2$	ξ_2
n_i **(mmol)**	25,3	24,9	6,4	68,3	21,7

Mangan sunfat rõ ràng đã được đưa vào một cách dư thừa.

➤ **Luyện tập : Bài tập 8 và 10.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ BIẾN ĐỘ

Mọi thông số cường tính của một hệ hóa - lí ở cân bằng, mà sự biến đổi của nó kéo theo sự biến đổi của trạng thái cân bằng của hệ đều là yếu tố của cân bằng.

Biến độ v của một hệ ở cân bằng hóa học là số các thông số cường tính độc lập cần để xác định trạng thái cân bằng của hệ. Nó được cho bởi *định lí Gibbs* hay *quy tắc pha.*

$$v = n - r - q + a - \varphi$$

trong đó :

- ***n* là số các cấu tử hóa học của hệ.**
- ***r* là số các cân bằng hóa học độc lập ;**
- ***q* là số các hệ thức bổ sung ở cân bằng giữa các thông số cường tính của các cấu tử thuộc cùng một pha ;**
- ***a* là số các yếu tố vật lí (a thường bằng 2 : áp suất và nhiệt độ)**
- **φ là số pha.**

Đại lượng $c = n - r$ xác định số các cấu tử độc lập của hệ.

■ SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

Khi kí hiệu Q là tỉ số phản ứng, với $Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$, ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng được viết :

$$\mathcal{A} = RT.\ln\frac{K^o}{Q}$$

hệ thức cho phép nghiên cứu ảnh hưởng của các nhiễu loạn đẳng nhiệt của hệ. Nếu sau những nhiễu loạn đẳng nhiệt của một thông số cường tính :

- $Q = K^o$, $\mathcal{A} = 0$: hệ ở cân bằng ;
- $Q < K^o$, $\mathcal{A} > 0$: sự chuyển dịch *tự nhiên* của phản ứng về bên phải (chiều 1) ;
- $Q > K^o$, $\mathcal{A} < 0$: sự chuyển dịch *tự nhiên* của phản ứng về bên trái (chiều 2).

• Ảnh hưởng của nhiệt độ với cân bằng

Mọi sự tăng nhiệt độ làm chuyển dịch cân bằng theo chiều phản ứng là thu nhiệt.

• Ảnh hưởng của áp suất đối với cân bằng

Mọi sự tăng đẳng nhiệt của áp suất làm hệ tiến triển theo chiều giảm lượng chất khí.

• Ảnh hưởng của việc thêm một cấu tử trơ đối với cân bằng

Thêm một khí trơ vào hệ cân bằng chứa một pha khí :

- ở nhiệt độ và thể tích không đổi, không gây ra một chuyển dịch cân bằng nào ;
- ở áp suất và nhiệt độ không đổi, gây ra chuyển dịch cân bằng theo chiều tăng lượng chất khí.

• Ảnh hưởng của việc thêm một cấu tử hoạt động đối với cân bằng

Việc thêm một khí hoạt động vào một hệ ở cân bằng chứa một pha khí :

- ở nhiệt độ và thể tích không đổi gây nên sự chuyển dịch cân bằng theo chiều mà ở đó chất phản ứng được đưa vào bị tiêu thụ ;
- ở nhiệt độ và áp suất không đổi, sự chuyển dịch của hệ phụ thuộc vào tỉ số hợp thức của phản ứng và vào tính chất (chất phản ứng hay sản phẩm) của cấu tử cho thêm và vào trạng thái của hệ trước nhiễu loạn ; trong mỗi trường hợp cần phải khảo sát dấu của $d\mathcal{A}$ hoặc của dQ.

• Các cân bằng hóa học nối tiếp hay đồng thời

Hai cân bằng hóa học mà các hằng số có cùng một biểu thức, nhưng giá trị về số khác nhau là những cân bằng *nối tiếp*.

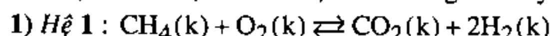
Khi hai cân bằng hóa học là *đồng thời*, các thông số cường tính của hệ (p, T, p_i , x_i , ...) là chung cho cả hai cân bằng.

BÀI TẬP

Áp dụng trực tiếp bài giảng

1 Biến độ của hệ

Xác định biến độ của các hệ ở cân bằng sau đây :


1) *Hệ* **1** : $CH_4(k) + O_2(k) \rightleftarrows CO_2(k) + 2H_2(k)$


2) *Hệ* **2** : $C(kt) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$


3) *Hệ* **3** : $C_6H_6(l) + 3Cl_2(k) \rightleftarrows C_6H_6Cl_6(kt)$

Đối với từng hệ, hãy khảo sát ba trường hợp **a), b)** và **c)** dưới đây và giải thích các giá trị tìm được, bình phản ứng lúc đầu chứa :

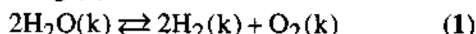
a) tất cả các cấu tử theo các tỉ lệ bất kì nào đó ;

b) chỉ các chất phản ứng và theo các tỉ lệ bất kì nào đó ;

c) chỉ các chất phản ứng và theo các tỉ lệ hợp thức.

2 Phân hủy của nước

Ở nhiệt độ cao, hơi nước phân huỷ thành hiđro và oxi theo phản ứng **(1)** :

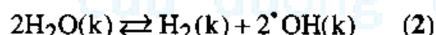

$$2H_2O(k) \rightleftarrows 2H_2(k) + O_2(k) \qquad \textbf{(1)}$$

1) Xác định biến độ của hệ :

a) khi mọi cấu tử có mặt lúc đầu trong bình phản ứng theo các tỉ lệ bất kì nào đó ;

b) khi chỉ đưa nước vào bình phản ứng.

2) Trong thực tế, việc phân tích hỗn hợp ở cân bằng chứng tỏ rằng có các gốc hydroxyl $^\bullet OH$, là kết quả của một phản ứng thứ hai :


$$2H_2O(k) \rightleftarrows H_2(k) + 2^\bullet OH(k) \qquad \textbf{(2)}$$

a) Chứng minh rằng khi đó tồn tại một hệ thức đơn giản giữa $p(H_2)$, $p(^\bullet OH)$ và $p(O_2)$ khi chỉ có nước được đưa vào bình phản ứng.

b) Từ đó suy ra, biến độ của hệ, bao gồm các cân bằng **(1)** và **(2)**.

3 Sự phân hủy thủy ngân (II) oxit

Thủy ngân (II) oxit HgO, phân hủy thành thủy ngân và oxi theo :


$$2HgO(kt) \rightleftarrows 2Hg(k) + O_2(k)$$

Một khối lượng m thủy ngân (II) oxit được đưa vào một bình chứa chân không có thể tích không đổi $V = 1{,}00l$, sau đó được đưa lên $500^\circ C$.

Ở cân bằng, áp suất toàn phần bằng $p = 3{,}90$ bar.

1) Xác định biến độ của hệ.

2) Chứng minh rằng cân bằng chỉ được xác lập nếu m ít nhất phải bằng với một giá trị m_o mà ta sẽ tính.

3) Một hệ chứa HgO(kt), Hg (k) và $O_2(k)$ ở cân bằng. Xác định tiến triển của hệ này sau khi đưa thêm vào cân bằng ở nhiệt độ và thể tích không đổi :

a) thủy ngân (II) oxit ;

b) oxi ;

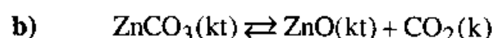
c) thủy ngân lỏng dư thừa (ở cân bằng, hệ chứa thủy ngân lỏng và thủy ngân khí).

4) Tính biến độ của hệ trong trường hợp **3.c)**.

4 Sự chuyển dịch cân bằng (I)

1) Ta có thể làm chuyển dịch các cân bằng sau đây mà không phá vỡ cân bằng (các tỉ lệ ban đầu của các cấu tử là bất kì) ?


a) $C(kt) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k)$

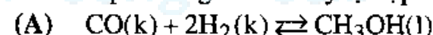

b) $ZnCO_3(kt) \rightleftarrows ZnO(kt) + CO_2(k)$

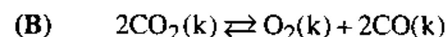

c) $Br_2(l) + H_2(k) \rightleftarrows 2HBr(k)$

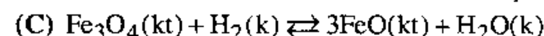
2) Từ đó suy ra ảnh hưởng của sự tăng áp suất đẳng nhiệt đối với các cân bằng này.

5 Chuyển dịch cân bằng (II)

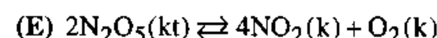
Các cân bằng **(A), (B), (C), (D)** và **(E)** sau đây được thực hiện bằng cách cho vào từng bình phản ứng chỉ các chất phản ứng theo các tỷ lệ hợp thức :


(A) $CO(k) + 2H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(l)$ $\quad \Delta_{pu}H^o < 0$


(B) $2CO_2(k) \rightleftarrows O_2(k) + 2CO(k)$ $\quad \Delta_{pu}H^o > 0$


(C) $Fe_3O_4(kt) + H_2(k) \rightleftarrows 3FeO(kt) + H_2O(k)$ $\quad \Delta_{pu}H^o > 0$


(D) $2CaC_2(kt) + 3O_2(k) \rightleftarrows 2CaO(kt) + 4CO(k)$ $\quad \Delta_{pu}H^o < 0$


(E) $2N_2O_5(kt) \rightleftarrows 4NO_2(k) + O_2(k)$ $\quad \Delta_{pu}H^o > 0$

1) Tính biến độ của từng hệ ở cân bằng.

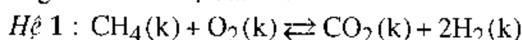
2) Xác định ảnh hưởng, đối với các cân bằng này :

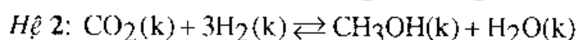
a) của sự tăng đẳng áp của nhiệt độ ;

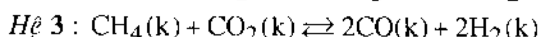
b) của sự tăng đẳng nhiệt của áp suất ;
c) của việc cho vào một cấu tử khí trơ ;
α) ở nhiệt độ và thể tích không đổi ;
β) ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

6 Sự chuyển dịch cân bằng (III)

Trong ba hệ, trạng thái cân bằng thu được trong từng bình phản ứng bằng việc cho vào chỉ các chất phản ứng theo các tỉ lệ bất kì :


Hệ **1** : $CH_4(k) + O_2(k) \rightleftarrows CO_2(k) + 2H_2(k)$


Hệ **2**: $CO_2(k) + 3H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(k) + H_2O(k)$


Hệ **3** : $CH_4(k) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) + 2H_2(k)$

1) Tính biến độ của từng hệ ở cân bằng.
2) Xác định ảnh hưởng đối với các cân bằng đó :
a) của sự tăng áp suất đẳng nhiệt;
b) của việc đưa vào, ở nhiệt độ và áp suất không đổi, một cấu tử trơ ở thể khí.
c) của việc đưa vào, trong mỗi một hệ này, hoặc hiđro, hoặc cacbon đioxit :
α) ở nhiệt độ và thể tích không đổi ;
β) ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

7 Sự phân hủy của photpho pentaclorua

Xét cân bằng sau :


$$PCl_5(k) \rightleftarrows PCl_3(k) + Cl_2(k)$$

1) Xác định biến độ của hệ ở cân bằng :
a) trong trường hợp tổng quát ;
b) trong trường hợp chỉ đưa PCl_5 vào bình phản ứng.
2) Giả định là hệ kín, hãy chỉ ra ảnh hưởng :
a) của sự tăng áp suất đẳng nhiệt;
b) của sự tăng nhiệt độ đẳng áp;
c) của sự đưa vào đẳng nhiệt và đẳng áp của :
α) Cl_2 hay PCl_3 ; β) PCl_5 ; γ) một khí trơ.
3) Xác định hằng số cân bằng ở 500K.
4) Dưới áp suất không đổi p = 3,0 bar và ở 500K, trộn 0,1 mol Cl_2, 0,4 mol PCl_3 và 0,15 mol PCl_5.
a) Hệ tiến triển theo chiều nào ?
b) Xác định thành phần của hệ ở cân bằng.

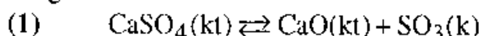
Số liệu được giả định là độc lập đối với nhiệt độ :

cấu tử	$Cl_2(k)$	$PCl_3(k)$	$PCl_5(k)$
$\Delta_{pu}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	–287,0	–374,9
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	223,0	311,7	364,5

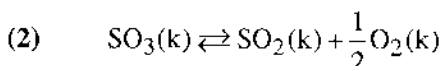
(*Theo Special T'*., 1995.)

8 Từ thạch cao đến lưu huỳnh đioxit

Nhiệt phân thạch cao, $CaSO_4$, sử dụng hai cân bằng sau :


(1) $CaSO_4(kt) \rightleftarrows CaO(kt) + SO_3(k)$

$K_1^o(1400K) = 7{,}0.10^{-6}$


(2) $SO_3(k) \rightleftarrows SO_2(k) + \frac{1}{2}O_2(k)$

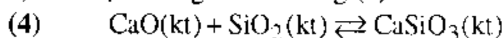
$K_2^o(1400K) = 20{,}0$

1) Xác định biến độ của hệ thu được chỉ từ $CaSO_4$. Giải thích kết quả thu được.
2) Xác định các áp suất riêng phần ở cân bằng khi chỉ có $CaSO_4$ được đưa vào bình chứa ban đầu là chân không và được đưa lên đến 1400K.
3) Trong thực tế, người ta thêm silic đioxit SiO_2 vào canxi sunfat ; cân bằng **(1)** khi đó bị thay thế bởi cân bằng **(3)** :


(3) $CaSO_4(kt) + SiO_2(kt) \rightleftarrows CaSiO_3(kt) + SO_3(k)$

$K_3^o(1400K) = 1{,}0$

a) Xác định hằng số cân bằng **(4)** :


(4) $CaO(kt) + SiO_2(kt) \rightleftarrows CaSiO_3(kt)$

b) Tính áp suất riêng phần của lưu huỳnh đioxit trong các điều kiện này ; kết luận về lợi ích khi thêm SiO_2.

9 Sự loại nước của magie hiđroxit

1) Magie hiđroxit bị phân hủy thành magie oxit (rắn) và hơi nước.
Viết phương trình - cân bằng của sự loại nước. Tính biến độ v của hệ ở cân bằng ; giải thích giá trị tìm được.
2) Trong một bình chứa, lúc đầu là chân không, có thể tích không đổi V = 10,0 dm^3, một khối lượng m = 50,0 g magie oxit được đưa vào và nâng nhiệt độ lên đến $\theta = 150^oC$.
Người ta đưa vào rất chậm một lượng n mol hơi nước.
Ở 150^oC, áp suất cân bằng của sự loại nước của magie hiđroxit là p_{cb} = 1,01 bar và áp suất của hơi nước bão hòa là p_{bh} = 5,06 bar.
a) Thiết lập các biểu thức khác nhau của áp suất p của nước theo lượng nước đưa vào, tức là $p = f(n)$.
b) Vẽ đồ thị $p = f(n)$ cho $n \in [0 ; 4]$.
c) Xác định biến độ của hệ đối với từng vùng xuất hiện khi nghiên cứu $p = f(n)$.

(*Theo E.N.S.I.M.*, 1988)

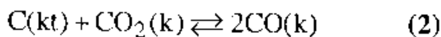
Vận dụng vốn kiến thức

10 Sự phân hủy chì cacbonat

Xét một hệ trong đó luôn luôn tồn tại hai cân bằng sau :



$$PbCO_3(kt) \rightleftarrows PbO(kt) + CO_2(k) \quad (1)$$



$$C(kt) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) \quad (2)$$

1) Tính các hằng số K_1^o và K_2^o của các cân bằng này ở 700K.

2) Tính các áp suất riêng phần và áp suất toàn phần cân bằng.

3) Trong trường hợp chung, tính biến độ của hệ và giải thích giá trị tìm được.

4) Làm rõ ảnh hưởng đối với các cân bằng **(1)** và **(2)** của các nhiễu loạn sau :

a) Thêm C*(kt)* :

α) ở *T* và *V* không đổi ; β) sau đó ở *T* và *p* không đổi.

b) Thêm *CO (k)* :

α) ở *T* và *V* không đổi ; β) sau đó ở *T* và *p* không đổi.

c) Thêm $CO_2(k)$:

α) ở *T* và *V* không đổi ; β) sau đó ở *T* và *p* không đổi.

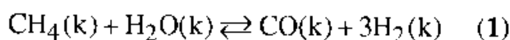
Các số liệu được giả định là độc lập với nhiệt độ:

cấu tử	C (kt)	CO (k)	CO_2 (k)	PbO (kt)	$PbCO_3$ (kt)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	– 110,4	– 393,1	– 215,1	– 698,5
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	5,7	197,3	213,4	68,6	130,8

(*Theo E.S.E.M.*, 1995.)

11* Điều chế hiđro

Sự chuyển hóa metan bởi hơi nước tương ứng với cân bằng :



$$CH_4(k) + H_2O(k) \rightleftarrows CO(k) + 3H_2(k) \quad (1)$$

với $\Delta_{pu}G^o(T) = (227.10^3 - 253{,}9T)\ J.mol^{-1}$

1. a) Khi thực hiện cân bằng này ở nhiệt độ cao hay thấp thì nâng được hiệu suất tạo hiđro ?

b) Trong công nghiệp, phản ứng này được thực hiện dưới áp suất 30 bar ; vậy điều này có phải là :

α) để nâng cao hiệu suất điều chế hiđro ?

β) để hạn chế kích thước của các thiết bị ?

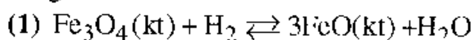
2) Cân bằng này được thực hiện dưới áp suất toàn phần p = 30,0 bar và với hỗn hợp đầu là



$n_0(H_2O)/n_0(CH_4) = 4{,}0$.

Xác định nhiệt độ T_1 mà với nó tỉ lệ chuyển hóa α của metan là 0,80.

3) Trên thực tế, cân bằng (1) luôn luôn đi kèm cân bằng **(2)** :



$$CO(k) + H_2O(k) \rightleftarrows CO_2(k) + H_2(k) \quad (2)$$

với hằng số K_2^o = 0,95 ở nhiệt độ T_1 tìm thấy ở câu hỏi **2.**

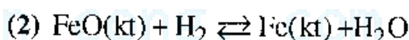
a) Kí hiệu n_0 là lượng metan cho vào và $n_0.\beta$ là lượng cacbon đioxit ở cân bằng, thiết lập các biểu thức K_1^o và K_2^o thay đổi theo *p*, *α'* và *β* đối với một hỗn hợp đầu giống với hỗn hợp ở câu hỏi **2.**

b) biết rằng ở cân bằng $n(CO) = n(CO_2)$, xác định giá trị thực của hiệu suất chuyển hóa và nhiệt độ sử dụng cho các phản ứng này.

(*Theo E.N.S. Lyon , 1987*)

12* Sự khử sắt oxit

Ở 800^oC, khử manhetit Fe_3O_4 bao hàm hai cân bằng :



(1) $Fe_3O_4(kt) + H_2 \rightleftarrows 3FeO(kt) + H_2O$

$K_1^o(800^oC) = 3{,}22$

(2) $FeO(kt) + H_2 \rightleftarrows Fe(kt) + H_2O$

$K_2^o(800^oC) = 0{,}63$.

Trong một bình phản ứng có thể tích không đổi V = 40,0*l*, ta cho 4 mol Fe_3O_4 và một lượng *n* mol hiđro.

1) Xác định giá trị tối thiểu mà *n* phải có để cho :

a) cân bằng **(1)** được thiết lập ;

b) toàn bộ manhetit bị khử thành sắt (II) oxit;

c) cân bằng **(2)** được thiết lập ;

d) bình phản ứng chứa hỗn hợp đẳng mol của Fe và FeO.

2) Xác định áp suất chung trong trường hợp **1.d)**.

(*Theo E.S.T.P.*, 1990)

13* Tổng hợp lưu huỳnh trioxit

Ta xét sự tổng hợp lưu huỳnh trioxit ở pha khí từ lưu huỳnh đioxit và oxi. Lưu huỳnh đioxit là kết quả của sự đốt cháy trước lưu huỳnh trong một lượng dư không khí sao cho hỗn hợp được đưa vào bình phản ứng tổng hợp SO_3 có thành phần mol sau : 10% O_2, 10% SO_2 và 80% N_2. Kí hiệu n_0 là lượng lưu huỳnh đioxit cho vào bình phản ứng.

1.a) Biểu diễn lượng từng chất có mặt ở cân bằng theo n_0 và ξ, độ tiến triển của phản ứng.

b) Từ đó suy ra hiệu suất chuyển hóa τ của SO_2 theo n_0 và ξ.

2.a) Chứng minh rằng có bốn hệ thức độc lập giữa nhiệt độ T, áp suất toàn phần p và các phần mol $x(O_2)$, $x(N_2)$, $x(SO_2)$ và $x(SO_3)$.

b) Tính biến độ trong các điều kiện này và chứng minh rằng hiệu suất tổng hợp bị áp đặt bởi sự lựa chọn p và T.

3) Sự tổng hợp SO_3 thực hiện ở nhiệt độ T_0 = 815K và dưới áp suất 1,0 bar. Việc phân tích một lít hỗn hợp khí ở cân bằng trong các điều kiện này cho thấy rằng nó chứa 0,238 mol lưu huỳnh đioxit.

a) Xác định độ tiến triển của phản ứng tổng hợp, hiệu suất chuyển hóa của SO_2.

b) Tính hằng số cân bằng K^o (815K).

4) Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với cân bằng tổng hợp SO_3 như thế nào ?

5.a) Áp suất ảnh hưởng như thế nào đối với cân bằng tổng hợp SO_3 ?

b) Ở 740K, $K^o(740K) = 1,4.10^4$; ở nhiệt độ này, nếu muốn thu được hiệu suất chuyển hóa SO_2 là 90% từ một hỗn hợp đầu chứa 0,05 mol O_2, 0,05 mol SO_2 và 0,4 mol N_2 thì cần phải thực hiện ở áp suất nào ?

c) Xác định hiệu suất chuyển hóa ở 740K dưới 1 bar. Kiểm tra sự tương đồng giữa các kết quả thu được.

6) Từ cân bằng **5.b)** giả sử có sự xâm nhập của không khí gồm 0,010 mol O_2 và 0,040 mol N_2 ; hãy dự kiến tác động của sự nhiễu loạn này đối với sự cân bằng được nghiên cứu.

Số liệu được giả định độc lập với nhiệt độ :

$\Delta_{tt}H^o(SO_2) = -297$ kJ.mol^{-1} ;

$\Delta_{tt}H^o(SO_3) = -395,3$ kJ.mol^{-1}.

(*Theo Concours communs Polytechnique, TA.*, 1995.)

14** Sự phân hủy canxi cacbonat

Có cân bằng :



$$CaCO_3(kt) \rightleftarrows CaO(kt) + CO_2(k) \qquad (1)$$

1) Tính các đại lượng chuẩn của phản ứng ở 298K : $\Delta_{pu}H_1^o$ (298K), $\Delta_{pu}S_1^o$ (298K) và $\Delta_{pu}G_1^o$ (298K).

2) Thiết lập biểu thức theo nhiệt độ của các đại lượng chuẩn của phản ứng : $\Delta_{pu}H_1^o(T)$, $\Delta_{pu}S_1^o(T)$ và $\Delta_{pu}G_1^o(T)$.

3) Xác định biến độ của cân bằng **(1)** ; giải thích kết quả.

4) Tính áp suất của cacbon đioxit ở 1100K.

5) Tính nhiệt độ nghịch đảo của cân bằng này.

6) Trong một bình lúc đầu là chân không với thể tích không đổi V = 10,0 dm^3, người ta đưa vào n mol $CaCO_3$. Nhiệt độ được giữ không đổi và bằng 1100K.

a) Xác định thành phần của hệ ở trạng thái cuối và tính ái lực hóa học $\mathcal{A}_1$ của nó khi n = 0,010 mol. Kết luận.

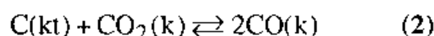
b) Xác định thành phần của hệ ở trạng thái cuối, và tính ái lực hóa học $\mathcal{A}_2$ của nó khi n = 0,10 mol. Kết luận.

c) Khi đạt trạng thái cân bằng của **6.b)**, thêm vào n' = 0,10 mol cacbon đioxit. Xác định ái lực hóa học của hệ $\mathcal{A}_3$ ngay sau khi thêm ; ta có thể suy ra từ đó điều gì ? Tính ái lực hóa học $\mathcal{A}_4$ của trạng thái cuối.

d) Cũng cùng câu hỏi như ở **6.c)** nếu ta thêm vào, không phải cacbon đioxit mà là 0,10 mol canxi oxit.

7) Một lượng canxi cacbonat 0,10 mol lúc đầu ở nhiệt độ không đổi 1100K, được đưa vào một bình chứa có thể tích V biến đổi. Vẽ đường biểu diễn $p(CO_2) = f(V)$.

8) Lấy lại các điều kiện của thí nghiệm (đã cho ở **6**) nhưng thêm vào 0,2mol cacbon graphit ; cân bằng thứ hai được thiết lập đồng thời :



$$C(kt) + CO_2(k) \rightleftarrows 2CO(k) \qquad (2)$$

Ở cân bằng, ba chất rắn hiện diện và áp suất toàn phần bằng p = 2,25 bar.

a) Từ đó suy ra hằng số K_2^o của cân bằng **(2)**.

b) Tính lượng tối thiểu của canxi cacbonat cần cho vào để cho hai cân bằng cùng tồn tại được.

Số liệu ở 298K

cấu tử	CO_2(k)	CaO (kt)	$CaCO_3$(kt)
$\Delta_{tt}H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	−394,0	−634,0	−1207,0
S^0($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	214,0	40,0	90,0
C_p^0($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	46,0	48,0	111,0

(*Theo E.N.S.I.E.T.A.*, 1994)

15** Cân bằng đồng thời

Cho cân bằng ở pha khí :



$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad (1)$$

1.a) Hằng số cân bằng của phản ứng này giảm 0,32% khi nhiệt độ tăng 1K bắt đầu từ 1100K. Từ đó suy ra entanpi chuẩn của phản ứng này ở 1100K.

b) So sánh kết quả vừa rồi với kết quả thu được từ các giá trị cho ở trong *bảng các số liệu nhiệt động học* :

$$\Delta_{tt}H^o(CO) = -110,4 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{tt}H^o(CO_2) = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{tt}H^o(H_2O) = -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1} .$$

2) Ở 1500K và dưới áp suất 1,0 bar, hiệu suất phân hủy của nước dạng hơi thành hiđro và oxi bằng $2,21.10^{-4}$. Trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất, hiệu suất phân li của cacbon đioxit thành cacbon monooxit và oxi là $4,8.10^{-4}$. Từ đó suy ra hằng số K_1^o của cân bằng (1) ở 1500K.

3) Tính biến độ của hệ ở cân bằng, hỗn hợp đầu chứa *a* mol CO và *b* mol H_2O. Giải thích kết quả.

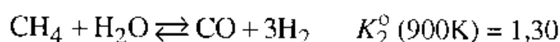
4) Ta thực hiện phản ứng xuất phát từ một hỗn hợp đầu chứa cacbon monooxit và hơi. Muốn nghiên cứu ảnh hưởng của các tỉ lệ đầu : ta đặt *r*, tỉ số phần mol của H_2O và CO ở cân bằng :

$$r = x(H_2O)/x(CO)$$

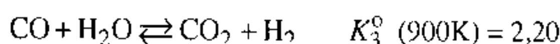
a) Tìm hệ thức liên hệ $x(CO_2)$, *r* và K_1^o ở cân bằng.

b) Tính giá trị *r* khi phần mol của các sản phẩm là cực đại. Xác định các tỉ lệ đầu của các chất phản ứng đưa vào trong cùng điều kiện để đạt hiệu suất tốt nhất ở cân bằng.

5) Xét phản ứng chuyển hóa metan bằng hơi nước ở 900K, dưới áp suất toàn phần *p* xuất phát từ hỗn hợp đầu chứa 4,0 mol nước và 1,0 mol metan. Hệ là trung tâm của hai cân bằng :



$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad K_2^o(900K) = 1,30$$



$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad K_3^o(900K) = 2,20$$

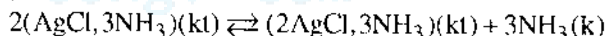
Xác định áp suất chung *p* ở cân bằng để cho $n(CO_2) = 0,50$ mol, từ đó suy ra thành phần của hệ.

(*Theo E.N.S. Géologie*, 1994)

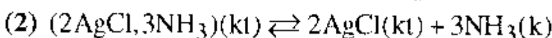
16** Các amoniacat

Amoniac tạo với bạc clorua hai amoniacat với công thức $(2AgCl, 3NH_3)$ và $(AgCl, 3NH_3)$. Hai sản phẩm này phân li theo các cân bằng dị thể thu nhiệt sau đây :

(1)



$$2(AgCl,3NH_3)(kt) \rightleftarrows (2AgCl,3NH_3)(kt) + 3NH_3(k)$$



(2) $(2AgCl,3NH_3)(kt) \rightleftarrows 2AgCl(kt) + 3NH_3(k)$

1) Tính biến độ của một hệ chỉ gồm một trong các cân bằng này. Kết luận.

2) Xác định ảnh hưởng đối với một hệ như vậy khi :

a) có sự tăng áp suất đẳng nhiệt của amoniac ;

b) có sự tăng nhiệt độ đẳng áp.

3) Cho các biểu thức của $p(NH_3)$ theo *T* (tính bằng K) đối với mỗi cân bằng.

(1) $$\ln\frac{p(NH_3)}{p^o} = 18,5 - \frac{5,18.10^3}{T}$$

(2) $$\ln\frac{p(NH_3)}{p^o} = 15,6 - \frac{4,51.10^3}{T}$$

a) Vẽ các đường biểu diễn $\ln\frac{p(NH_3)}{p^o} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, trong khoảng [250,0K ; 333,3K].

b) Làm rõ ý nghĩa của các vùng khác nhau được giới hạn bởi các đường biểu diễn này.

c) Thiết lập biểu thức $\Delta_{pu}G_i^o = f(T)$ cho từng cân bằng.

d) Xác định cho từng cân bằng các giá trị $\Delta_{pu}H_i^o$ và $\Delta_{pu}S_i^o$ được giả định là không đổi ở khoảng [250,0K ; 333,3K].

4) Một mol bạc clorua được đưa vào một bình có thể tích không thay đổi bằng 0,100 m^3 trước đó là chân không, rồi thêm từ từ *n* mol amoniac. Bình được duy trì ở *T* = 273K.

Vẽ và giải thích đồ thị $p(NH_3) = f(n)$ đối với $n \in [0, 6]$.

5 CÁC CÂN BẰNG LỎNG - HƠI (MP - MP*)

MỤC TIÊU

■ Biết cách đọc và giải thích các đồ thị bậc hai lỏng – hơi, đẳng áp hoặc đẳng nhiệt, trong các trường hợp có khả năng trộn lẫn toàn phần hay không ở trạng thái lỏng.

■ Biết cách khai thác về mặt định lượng các đồ thị này.

■ Có khả năng sử dụng các đồ thị này để giải thích sự chưng cất phân đoạn và lôi cuốn hơi nước.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

■ Định nghĩa phần mol và phần khối lượng của một cấu tử trong hỗn hợp ; hệ thức giữa áp suất riêng phần và phần mol đối với hỗn hợp khí lí tưởng (*xem chương 1*).

■ Biến độ của hệ (*xem chương* 4).

■ Giản đồ Clapeyron của chất nguyên chất (*xem chương* 4).

Mở đầu

Trong phòng thí nghiệm, nhà hóa học thường được yêu cầu tách riêng các cấu tử của một hỗn hợp, chiết một chất tự nhiên ra khỏi một nước sắc hay làm sạch một sản phẩm vừa tổng hợp. Khi đó có thể thực hiện việc cất phân đoạn ; cất lôi cuốn hơi nước, cất nước hay bớt tính phân đoạn.

Tất các kỹ thuật này vận dụng sự chuyển dịch cân bằng lỏng – hơi hoặc rắn – lỏng.

*Chương này dành cho việc nghiên cứu các đặc trưng của các cân bằng lỏng – hơi trong trường hợp **hỗn hợp bậc hai** và sau đó là áp dụng chúng vào một vài phương pháp chiết hoặc làm sạch.*

1 Khái quát

1.1. Cân bằng lỏng hơi đối với một chất nguyên chất

Đối với các thay đổi trạng thái của chất nguyên chất, biến độ được tính bởi hệ thức (IV.4) : rắn

$$v = 3 - \varphi$$

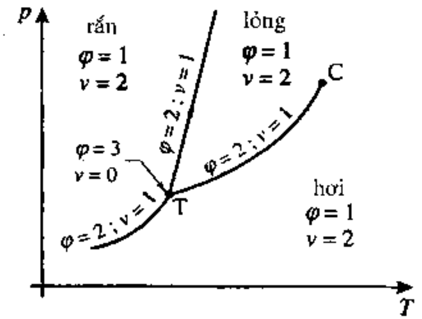
Khi chất nguyên chất ở trong một pha duy nhất ($\varphi = 1$), hệ là nhị biến ($v = 2$) ; nhiệt độ và áp suất có thể được cố định độc lập với nhau.

Ngược lại, khi hai pha nằm cân bằng, $\varphi = 2$ và $v = 1$: hệ trở thành đơn biến ; khi đó áp suất và nhiệt độ không độc lập (*tư liệu 1*).

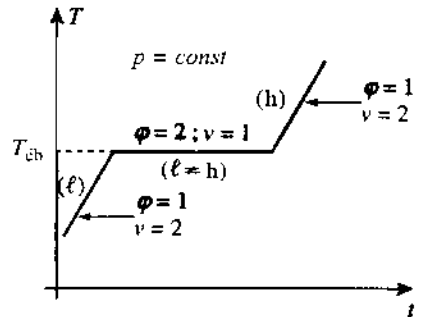
Các cân bằng thay đổi trạng thái của chất nguyên chất là đơn biến

Như vậy, áp suất sôi của chất nguyên chất chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ ; đường cong bốc hơi đẳng áp $T = f(t)$ của một chất nguyên chất biểu thị bởi đường nằm ngang (*tư liệu 2*).

Áp suất cân bằng lỏng - hơi ở một nhiệt độ đã cho được gọi là **áp suất hơi bão hòa** hay còn gọi là *áp suất hơi ;* thường được ký hiệu là $p^*(T)$.



Tư liệu 1. *Giản đồ $p = f(T)$, thường gọi là "biểu đồ Clapeyron" của chất nguyên chất.*



Tư liệu 2. *Sự đun nóng đẳng áp của một chất nguyên chất. Chừng nào chất lỏng và hơi cùng tồn tại, có sự cân bằng giữa các pha ($v = 1$) và nhiệt độ không đổi.*

1.2. Mô tả hệ bậc hai lỏng – hơi

Ta xét một hệ bậc hai, tức là được tạo thành bởi hai cấu tử B_1 và B_2. n_1, n_2, $n_1(l)$, $n_2(l)$, $n_1(h)$ và $n_2(h)$ chỉ các lượng tương ứng của mỗi cấu tử trong hệ, trong pha lỏng và trong pha hơi, n chỉ tổng lượng của chất trong hệ. Khi đó có các hệ thức (*tư liệu 3*) :

$$n = n_1 + n_2 \; ; \; n_1 = n_1(l) + n_1(h) \; ; \; n_2 = n_2(l) + n_2(h)$$

- Các phần mol của các cấu tử là $x_1(l)$ và $x_2(l)$ trong pha lỏng, và $x_1(h)$ và $x_2(h)$ trong pha hơi (*).

$$x_1(h) = \frac{n_1(h)}{n_1(h) + n_2(h)} \quad \text{(V.1a)} \qquad x_2(h) = \frac{n_2(h)}{n_1(h) + n_2(h)} \quad \text{(V.1b)}$$

$$x_1(l) = \frac{n_1(l)}{n_1(l) + n_2(l)} \quad \text{(V.2a)} \qquad x_2(l) = \frac{n_2(l)}{n_1(l) + n_2(l)} \quad \text{(V.2b)}$$

- **Thành phần toàn bộ** của hệ hai pha là thành phần của hệ đối với từng cấu tử ; nó được kí hiệu là x_1 cho B_1 và x_2 cho B_2 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{(V.3a)} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{(V.3b)}$$

với : $x_1 + x_2 = 1$; $x_1(l) + x_2(l) = 1$ và $x_1(h) + x_2(h) = 1$.

n_1, n_2; x_1, x_2	Pha hơi $n_1(h), n_2(h), p_1, p_2, p$ $x_1(h), x_2(h)$
	Pha lỏng $n_1(l), n_2(l), x_1(l), x_2(l)$

Tư liệu 3. *Xác định hệ nghiên cứu*

(*) *Bằng cách xét khối lượng của các cấu tử và không phải số mol của chúng, người ta định nghĩa phần khối lượng w_i ; thí dụ, phần khối lượng của B_1 trong pha lỏng :*

$$w_1(l) = \frac{m_1(l)}{m_1(l) + m_2(l)}$$

Như vậy, một hệ bất kì được tạo thành từ hai cấu tử B_1 và B_2, có thể được đặc trưng hoặc bằng phần mol x_1 của B_1, hoặc bằng phần mol x_2 của B_2 (*tư liệu 4*). Sau đó các biến số sẽ được xác định đối với cấu tử B_2 : từ đó suy ra các biến số đối với cấu tử B_1.

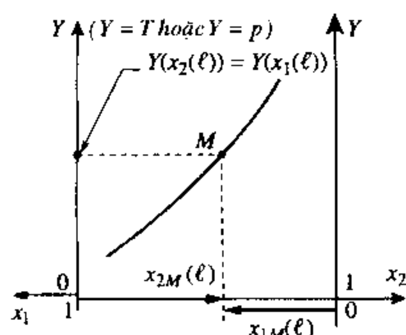
• p_1 và p_2 chỉ các áp suất riêng phần của B_1 và B_2 trong pha hơi và p là áp suất chung :

$$p = p_1 + p_2$$

từ đó : $$p_1 = x_1(h).p \quad \textbf{(V.4a)}$$

và : $$p_2 = x_2(h).p \quad \textbf{(V.4b)}$$

• Các áp suất hơi của B_1 và B_2 tinh khiết được kí hiệu là p_1^* và p_2^* và các nhiệt độ sôi của chúng là T_1^* và T_2^*.



Tư liệu 4. *Biết $Y = f(x_2(l))$, dễ dàng suy ra : $Y = f(x_1(l))$. Trên sơ đồ, $x_{2M}(l) = 0{,}55$, còn $x_{1M}(l) = 0{,}45$.*

1.3. Biến độ của hệ lỏng - hơi

Theo định lí Gibbs, biểu thức chung của biến độ được viết với các kí hiệu đã xác định ở *chương 4* (xem **IV.3**) :

$$v = n - r - q + a - \varphi$$

Áp dụng vào một hệ bậc hai tức là $n - r = 2$, và không có hệ thức riêng nào ($q = 0$), biểu thức này dẫn tới :

$$v = 2 + a - \varphi$$

Trong trường hợp chung cả áp suất và nhiệt độ đều là các yếu tố của cân bằng ; từ đó $a = 2$ và :

$$\mathbf{v = 4 - \varphi} \quad \textbf{(V.5)}$$

Vì $\varphi \geq 1$, $v \leq 3$: khi B_1 và B_2 chỉ lập thành một pha duy nhất, việc mô tả hệ cân bằng cần tới ba thông số cường tính, thí dụ áp suất p, nhiệt độ T và phần mol của một trong các cấu tử. Chỉ có cách biểu diễn trong không gian mới cho phép mô tả đầy đủ một hệ như thế (*tư liệu 5*).

(*) Bằng cách sử dụng hệ thức $m_i = n_i.M_i$, dễ dàng liên hệ phần mol x_i và các phần khối lượng w_i ; ta thiết lập :

$$x_1 = \frac{M_2.w_1}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1}$$

$$w_1 = \frac{M_1.x_1}{(M_1 - M_2)x_1 + M_2}$$

Để có được các giản đồ dễ nghiên cứu, vẽ hoặc giải thích, người ta xét các hệ trong đó hoặc áp suất toàn phần p, hoặc nhiệt độ T được giữ nguyên. Khi ấy có thể vẽ :

• các **giản đồ đẳng áp** : chẳng hạn $T = h(x_2(l))$ hay $T = k(x_2(h))$;

• các **giản đồ đẳng nhiệt** : chẳng hạn $p = f(x_2(l))$ hay $p = g(x_2(h))$.

Trong các điều kiện đó, $a = 1$ và hệ thức (**IV.3**) trở thành :

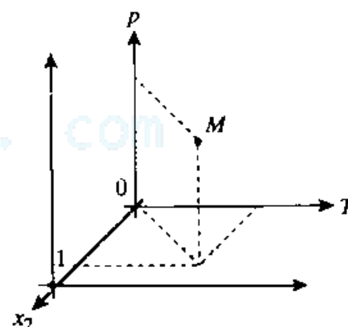
$$\mathbf{v = 3 - \varphi} \quad \textbf{(V.6)}$$

Vì $v \geq 0$; $\varphi \leq 3$; với một hệ bậc hai có ba trường hợp có thể được xem xét :

- **φ = 1** ; hệ khi đó chỉ là hơi hoặc lỏng và v = 2.
- **φ = 2** ; hệ khi đó là :

– hoặc hai chất lỏng không trộn lẫn và không có hơi, và $v = 1$;

– hoặc một pha hơi ở cân bằng với một pha lỏng và $v = 1$; lúc ấy chỉ cần cố định một trong ba thông số, một trong các phần mol $x_2(l)$, hoặc $x_2(h)$, hoặc áp suất (hoặc nhiệt độ tùy trường hợp) là có thể xác định được hai thông số kia.



Tư liệu 5. *Khi biến độ bằng 3, chẳng hạn p, T và x_2 có thể biến thiên độc lập với nhau ; các điểm biểu diễn các trạng thái cân bằng một pha của hệ bậc hai được phân bố trong một phần của không gian ; chỉ có sự biểu diễn không gian mới cho phép mô tả hệ một cách đầy đủ.*

• $\varphi = 3$: hệ là một pha hơi cân bằng với hai pha lỏng và $v = 0$.

Theo đúng chương trình, việc nghiên cứu sẽ giới hạn trong hai trường hợp sau :

• Các chất lỏng trộn lẫn được ở mọi tỉ lệ ;

• Các chất lỏng hoàn toàn không trộn lẫn được.

2 Giản đồ của hệ bậc hai với sự trộn lẫn hoàn toàn ở trạng thái lỏng

T biểu thị nhiệt độ tuyệt đối (bằng K)
θ chỉ riêng nhiệt độ biểu diễn bằng độ bách phân Celsius (°C)

2.1. Trường hợp hỗn hợp lỏng lí tưởng

2.1.1. Định luật Raoult

Ta hãy nhắc lại định nghĩa trình bày ở *chương I* (xem **I.58**) :

Hỗn hợp lỏng lí tưởng là hỗn hợp các cấu tử, mà hóa thế được viết là :

$$\mu_i(T,p) = \mu_i^*(T,p) + RT.\ln x_i(l)$$

Các phát triển lí thuyết ngoài chương trình, cho phép chứng minh rằng định nghĩa này tương đương với định nghĩa mà Raoult đưa ra :

Áp suất riêng phần của cấu tử B_i, trong pha hơi, nằm ở cân bằng với hỗn hợp lỏng lí tưởng tỉ lệ với phần mol $x_i(l)$ của cấu tử đó trong pha lỏng :

$$p_i = x_i(l).p_i^* \qquad \textbf{(V.7)}$$

p_i^* là áp suất hơi bão hòa của cấu tử B_i ở nhiệt độ T được xét.

Hệ thức (**V.7**) là **định luật Raoult** ; trong một hỗn hợp lỏng lí tưởng, tất cả các cấu tử đều tuân theo định luật Raoult.

2.1.2. Phương trình đẳng nhiệt đối với một hỗn hợp lỏng lí tưởng

■ Mỗi cấu tử tuân theo định luật Raoult ; tức là ở nhiệt độ T :

$$p_1 = x_1(l).p_1^* \text{ và } p_2 = x_2(l).p_2^*$$

Áp suất toàn phần là : $p = p_1 + p_2$

tức là : $p = x_1(l).p_1^* + x_2(l).p_2^* = (1 - x_2(l)).p_1^* + x_2(l).p_2^*$

từ đó :

$$p = p_1^* + (p_2^* - p_1^*).x_2(l) \qquad \textbf{(V.8a)}$$

và

$$p = p_2^* + (p_1^* - p_2^*).x_1(l) \qquad \textbf{(V.8b)}$$

Áp suất toàn phần của pha hơi nằm cân bằng với một hỗn hợp lỏng lí tưởng là một hàm tuyến tính của phần mol của một cấu tử lỏng nào đó.

■ Trong một pha hơi, theo định luật Dalton (*xem* **V.4b**) :

$$p_2 = x_2(h).p$$

Hơn nữa, theo định luật Raoult :

$$p_2 = x_2(l).p_2^*$$

từ đó :

$$x_2(h) = \frac{p_2^*}{p}.x_2(l) \qquad \textbf{(V.9)}$$

Đưa hệ thức này vào biểu thức **(V.8a)**, sau khi viết lại ta có :

$$p = \frac{p_1^* \cdot p_2^*}{p_2^* + (p_1^* - p_2^*)x_2(h)} \qquad \textbf{(V.10)}$$

Áp suất toàn phần của pha hơi nằm cân bằng với hỗn hợp lỏng lí tưởng là một hàm đơn biến của phần mol của một cấu tử khí bất kì (*)

(*) Bằng cách hoán vị các chỉ số 1 và 2 trong các hệ thức (V.9) và (V.10) dễ dàng thu được các biểu thức theo các phần mol của cấu tử B_1.

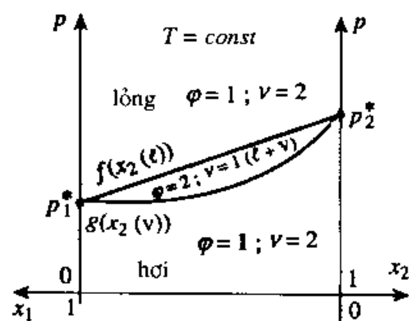
2.1.3. Đường đẳng nhiệt đối với hỗn hợp bậc hai ở pha lỏng lí tưởng

Giản đồ đẳng nhiệt của hỗn hợp bậc hai ở pha lỏng lí tưởng có hai đường biểu diễn (*tư liệu 6*) :

- **đoạn thẳng** $p = f(x_2(l))$ tương ứng với hệ thức **(V.8)** ;
- **đoạn hypebon** $p = g(x_2(h))$ tương ứng với hệ thức **(V.10)**.

Các đường biểu diễn này xác định ba miền của mặt phẳng $p(x_2)$:

- với $p > f(x_2(l))$, chỉ có pha lỏng tồn tại (φ = 1 ; ν = 2) ;
- với $p < g(x_2(h))$, chỉ có pha hơi tồn tại (φ = 1 ; ν = 2) ;
- với $g(x_2(h)) < p < f(x_2(l))$, các pha lỏng và hơi ở cân bằng (φ = 2 ; ν = 1) : một miền được xác định như vậy tạo thành một **múi**.



Tư liệu 6. *Biểu đồ đẳng nhiệt trong trường hợp hỗn hợp lỏng lí tưởng*

2.1.4. Đọc giản đồ

Ta xét ở nhiệt độ *T* không đổi, một hệ mà các cấu tử là hoàn toàn trộn lẫn ở pha lỏng. Giả sử M_0 là điểm biểu thị của hệ này trên giản đồ (*tư liệu 7*). Ở M_0, hệ là lỏng hoàn toàn.

Ta thực hiện một giãn nở đẳng nhiệt ; hệ là kín, thành phần toàn bộ giữ không đổi và điểm biểu diễn của hệ chuyển dịch trên đường thẳng đứng qua M_0.

Khi áp suất do người thao tác áp đặt đạt tới p_{M_1}, một bọt hơi đầu tiên xuất hiện : chất lỏng bắt đầu sôi. Khi đó biến độ của hệ chuyển từ ν = 2 sang ν = 1, vì thành phần $x_{2M_1}(l)$ là cố định ; dẫn tới áp suất p_{M_1} có một giá trị xác định ; đó là *áp suất bắt đầu sôi* đối với hỗn hợp được xét, ở nhiệt độ *T*.

Thành phần của pha hơi biểu diễn bằng điểm M''_1 có hoành độ $x_{2M''_1}(h)$ cũng là áp đặt.

Đường cong $p = f(x_2(l))$ cho thấy áp suất bắt đầu sôi đối với tất cả hỗn hợp lỏng ; vì thế đường này được gọi là **đường cong sôi.**

Khi người thao tác làm giảm áp suất, điểm biểu diễn của hệ tiếp tục vẽ đường thẳng đứng x_{2M_0}, các pha lỏng và hơi cùng tồn tại. Ở M_2, áp suất là cố định, thành phần của các pha ở cân bằng bị áp đặt ; nó được đọc ở chỗ giao nhau của đường đẳng áp $p = p_{M_2}$ với các đường cong $p = f(x_2(l))$ và $p = g(x_2(h))$, tức là $x_{2M_2^{'}}(l)$ và $x_{2M_2^{''}}(h)$.
Khi điểm biểu diễn của hệ đạt tới M_3, ở áp suất p_{M_3}, giọt cuối cùng của chất lỏng thành phần $x_{2M_3^{'}}(l)$ biến mất và hệ trở lại là nhị biến. Áp suất p_{M_3} là *áp suất sôi kết thúc* đối với hỗn hợp được xét ở nhiệt độ T.

Sự sôi đẳng nhiệt của một hỗn hợp được thực hiện ở áp suất biến đổi, trái ngược với sự sôi của một chất nguyên chất.

Ở M_4, hệ là khí hoàn toàn ; pha hơi lúc đó có cùng thành phần với pha lỏng ban đầu.

Khi nén đẳng nhiệt một hỗn hợp được biểu diễn bởi điểm M_4, hệ đi ngược trở lại các điểm M_3, M_2, M_1 và M_0.
Ở M_3, xuất hiện giọt đầu tiên của chất lỏng ; p_{M_3} là *áp suất bắt đầu hóa lỏng*. Đường cong $p = g(x_2(h))$ cho ta áp suất bắt đầu hóa lỏng cho tất cả các hỗn hợp ; vì thế nó được gọi là **đường cong sương**.

2.1.5. Vẽ đường đẳng áp đối với hỗn hợp lỏng lí tưởng

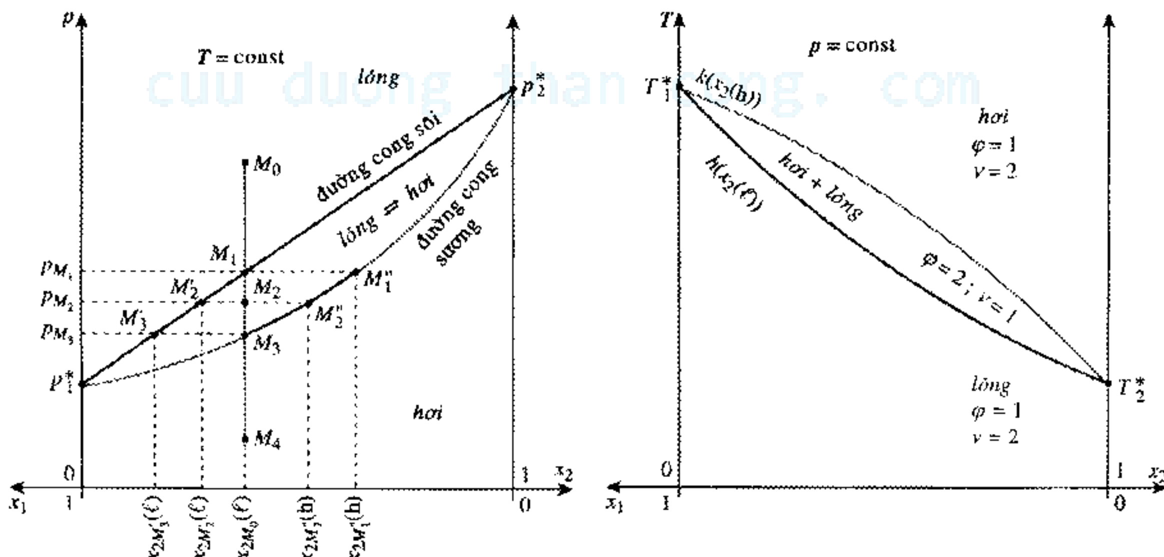
Các phương trình đẳng áp $T = h(x_2(l))$ và $T = k(x_2(h))$ thu được khi viết dấu đẳng thức giữa các thế hóa học của các cấu tử B_1 và B_2 trong pha hơi và pha lỏng, ở nhiệt độ T và áp suất p.
Các đường $T = h(x_2(l))$ và $T = k(x_2(h))$ xác định ba miền trong mặt phẳng $T(x_2)$ (*tư liệu* 8 (*)) :
- với $T > k(x_2(h))$, chỉ có pha hơi tồn tại ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- với $T < h(x_2(l))$, chỉ có pha lỏng tồn tại ($\varphi = 1$; $v = 2$) ;
- với $h(x_2(l)) < T < k(x_2(h))$, các pha lỏng và hơi ở cân bằng ($\varphi = 2$; $v = 1$) : miền được xác định như vậy tạo thành một **múi.**

(*) Khi B_2 dễ bay hơi hơn B_1 :
- *ở một nhiệt độ đã cho, áp suất hơi bão hòa của B_2 là cao hơn áp suất hơi bão hòa của B_1 :*

$$p_2^* > p_1^*$$

- *dưới một áp suất đã cho, nhiệt độ sôi của B_2 thấp hơn nhiệt độ sôi của B_1 :*

$$T_2^* < T_1^*$$



Tư liệu 7. *Cách đọc một giản đồ bậc hai đẳng nhiệt.*

Tư liệu 8. *Biểu đồ đẳng áp trong trường hợp hỗn hợp lỏng lí tưởng.*

2.1.6. Cách đọc giản đồ

Ta xét ở áp suất p không đổi, một hệ mà các cấu tử hoàn toàn trộn lẫn được ở pha lỏng. Cho M_0 là điểm biểu diễn của hệ này trong giản đồ (*tư liệu 9a*). Ở M_0, hệ là lỏng hoàn toàn. Ta thực hiện việc đun nóng đẳng áp ; hệ là kín, thành phần toàn bộ giữ không đổi ; điểm biểu diễn của hệ di chuyển trên đường thẳng đứng đi qua M_0.

Khi nhiệt độ áp đặt bởi người thao tác, đạt tới giá trị T_{M_1}, bọt hơi đầu tiên xuất hiện : chất lỏng bắt đầu sôi.

Biến độ của hệ lúc ấy chuyển từ v = 2 sang v = 1, vì thành phần $x_{2M_1}(l) = x_{2M_0}$ là cố định : dẫn tới nhiệt độ T_{M_1} có một giá trị xác định ; đó là *nhiệt độ bắt đầu sôi* đối với hỗn hợp được xét ở áp suất p.

Thành phần của pha hơi được biểu diễn bởi điểm M_1'', có hoành độ $x_{2M_1''}(h)$ cũng là áp đặt.

Đường cong $T = h\left(x_2(l)\right)$ cho ta nhiệt độ bắt đầu sôi đối với tất cả hỗn hợp ; nó được gọi là **đường cong sôi.**

Khi người thao tác tăng nhiệt độ, điểm biểu diễn của hệ tiếp tục vẽ đường thẳng đứng x_{2M_0}, các pha lỏng và hơi cùng tồn tại. Ở M_2, nhiệt độ là cố định, thành phần các pha ở cân bằng bị áp đặt chúng được đọc ở chỗ giao nhau của đường đẳng nhiệt $T = T_{M_2}$ với các đường cong $T = h\left(x_2(l)\right)$ và $T = k\left(x_2(h)\right)$, tức là $x_{2M_2'}(l)$ và $x_{2M_2''}(h)$.

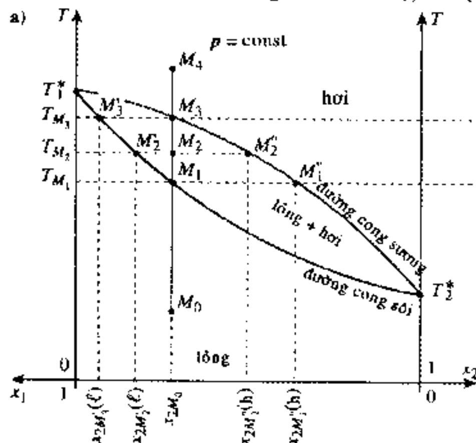
Khi điểm biểu diễn của hệ đạt tới M_3, ở nhiệt độ T_{M_3}, giọt cuối cùng của chất lỏng có thành phần $x_{2M_3'}(l)$ biến mất và hệ trở lại là nhị biến. T_{M_3} là *nhiệt độ sôi kết thúc* đối với hỗn hợp được xét ở áp suất p.

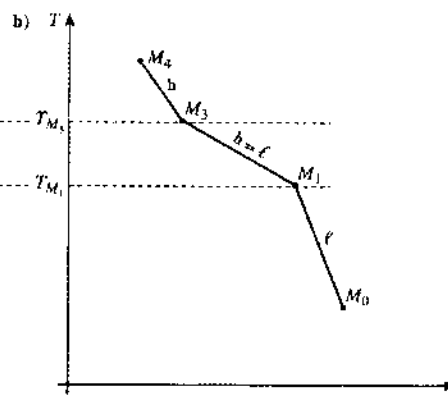
Sự sôi đẳng áp của một hỗn hợp được thực hiện ở nhiệt độ biến đổi, trái ngược với sự sôi đẳng áp của chất nguyên chất.

Ở M_4, hệ là khí hoàn toàn ; pha hơi khi đó có cùng thành phần với pha lỏng ban đầu.

Khi làm nguội đẳng áp một hỗn hợp được biểu diễn bởi điểm M_4, hệ đi ngược trở lại các điểm M_3, M_2, M_1 và M_0.

Ở M_3, xuất hiện giọt đầu tiên của chất lỏng : T_{M_3} là *nhiệt độ bắt đầu hóa lỏng*. Đường cong $T = k\left(x_2(h)\right)$ cho ta nhiệt độ bắt đầu hóa lỏng đối với toàn bộ hỗn hợp, được gọi là **đường cong sương.**





Tư liệu 9. *a) Đọc giản đồ bậc hai đẳng áp ; b) Đường cong làm nguội của một hỗn hợp bậc hai.*

2.1.7. Các đường cong làm nguội

Để nghiên cứu thực nghiệm sự tiến triển của một hỗn hợp bậc hai, sẽ là hữu ích khi ta xem xét các *đường cong phân tích nhiệt,* hay còn được gọi là các *đường cong làm nguội* (*tư liệu* 9b).

Các đường cong này cho ta sự thay đổi của nhiệt độ T theo thời gian t khi làm nguội hỗn hợp nhờ một thiết bị đảm bảo sự thoát nhiệt với tốc độ không đổi.

Từ M_4 đến M_3, hỗn hợp khí, có thành phần không đổi, được làm nguội một cách đều đặn.

Ở M_3, xuất hiện giọt chất lỏng đầu tiên mà sự tạo thành nó là **phát nhiệt** ; việc làm nguội khi đó chậm hơn và đường cong làm nguội thể hiện sự thay đổi độ dốc. Ở M_1, bọt khí cuối cùng ngưng tụ, rồi từ M_1 đến M_0, chất lỏng có thành phần không đổi được làm nguội một cách đều đặn.

Ở M_1, mọi biến đổi phát nhiệt ngừng lại : việc làm nguội trở nên nhanh hơn, gây nên một sự thay đổi độ dốc mới của đường cong làm nguội.

Các hỗn hợp benzen – toluen, heptan–octan, 2–metoxyetan–1–ol ($HOCH_2-CH_2-OCH_3$)–2–etoxyetan–1–ol ($HOCH_2-CH_2-OC_2H_5$) có tính chất gần như là lí tưởng.

2.2. Các lượng vật chất ở cân bằng ; định lí các momen hóa học

Các lượng chất lỏng và hơi ở cân bằng có thể được xác định, từ một giản đồ đẳng áp hay một giản đồ đẳng nhiệt.

Ta xét một hệ gồm n_1 mol của B_1 và n_2 mol của B_2 trộn lẫn ở pha lỏng (*tư liệu 10a và 10b*) :

- $n(l)$ và $n(h)$, lượng của pha lỏng và hơi ở cân bằng ;
- $n_2(l)$ và $n_2(h)$, lượng của B_2 trong mỗi pha ;
- x_2, $x_2(l)$ và $x_2(h)$, phần mol của B_2 trong hệ, trong pha lỏng và trong pha khí.

Hệ ở cân bằng gồm chất lỏng và hơi :

$$n = n(l) + n(h)$$

Lượng của B_2 trong hai pha được biểu diễn theo $n(l)$, $n(h)$ và theo thành phần chung của hệ :

$$n_2(l) = x_2(l).n(l) \ ; \ n_2(h) = x_2(h).n(h)$$

và $$n_2 = x_2.n = x_2.(n(l)+n(h))$$

tức là : $$\mathbf{n_2 = x_2.n(l) + x_2.n(h)} \quad \text{(V.11)}$$

Hơn nữa, các lượng này cũng biểu diễn theo $n(l)$, $n(h)$ và thành phần của mỗi một pha : $n_2 = n_2(l) + n_2(h)$

tức là : $$n_2 = x_2(l).n(l) + x_2(h).n(h) \quad \text{(V.12)}$$

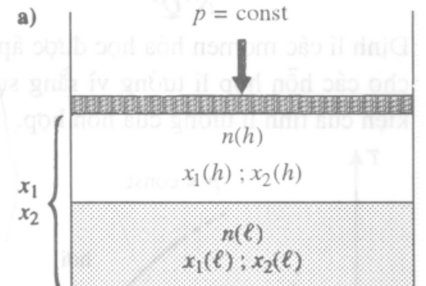
Nhờ các hệ thức **(V.11)** và **(V.12)**, ta có :

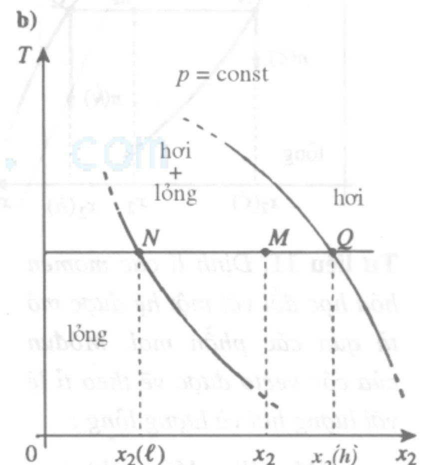
$$x_2.n(l) + x_2.n(h) = x_2(l).n(l) + x_2(h).n(h)$$

tức là : $$(x_2 - x_2(l)).n(l) = (x_2(h) - x_2).n(h)$$

được viết lại là : $$\mathbf{NM.n(l) = MQ.n(h)} \quad \text{(V.13)}$$

hay còn là : $$\frac{n(l)}{n(h)} = \frac{MQ}{NM} = \frac{(x_2(h) - x_2)}{(x_2 - x_2(l))} \quad \text{(V.14)}$$





Tư liệu 10. *Hỗn hợp được nghiên cứu :*

a) mô tả hệ ;

b) thành phần của hệ.

Biểu thức **(V.13)** gọi là điều kiện cân bằng của một vật rắn chuyển động quanh một trục và chịu hai lực, là nội dung **định lí các momen hóa học** (*tư liệu 11 và 12*).

Nhờ vào biểu thức **(V.14),** ta có :

$$\frac{n(h)}{NM} = \frac{n(l)}{MQ} = \frac{n(h)+n(l)}{NM+MQ} = \frac{n}{NQ}$$

từ đó :

$$n(h) = \frac{NM}{NQ}.n \quad \textbf{(V.15a)} \qquad\qquad n(l) = \frac{MQ}{NQ}.n \quad \textbf{(V.15b)}$$

Hệ thức này độc lập đối với bản chất đẳng nhiệt hoặc đẳng áp của giản đồ. Được chứng minh trong trường hợp một hệ được mô tả theo các phần mol, hệ thức này còn có thể được xác lập khi thành phần của hệ được cho bằng phần khối lượng ; các phương trình khi đó trở thành (*tư liệu 13*) :

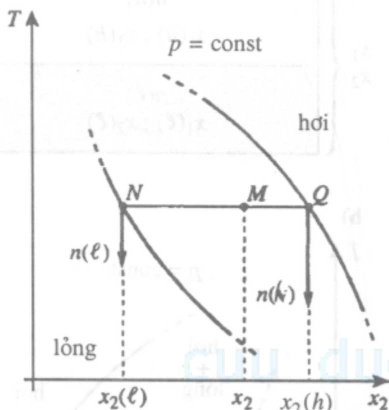
$$N'M'.m(l) = M'Q'.m(h) \qquad \textbf{(V.16)}$$

tức là :

$$\frac{m(l)}{m(h)} = \frac{M'Q'}{N'M'} = \frac{w_2(h)-w_2}{w_2-w_2(l)} \qquad \textbf{(V.17a)}$$

$$m(h) = \frac{N'M'}{N'Q'}.m \quad \textbf{(V.17b)} \qquad\qquad m(l) = \frac{M'Q'}{N'Q'}.m \quad \textbf{(V.17c)}$$

Định lí các momen hóa học được áp dụng cho các hỗn hợp thực cũng như cho các hỗn hợp lí tưởng vì rằng sự thiết lập nó không cần đến các điều kiện của tính lí tưởng của hỗn hợp.

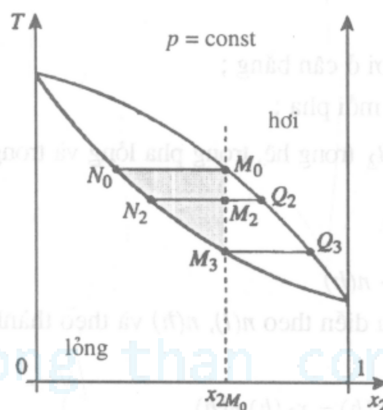


Tư liệu 11. *Định lí các momen hóa học đối với một hệ được mô tả qua các phần mol. Môđun của các vectơ được vẽ theo tỉ lệ với lượng hơi và lượng lỏng :*

$$NM\,.\,n(l) = MQ\,.\,n(h)$$

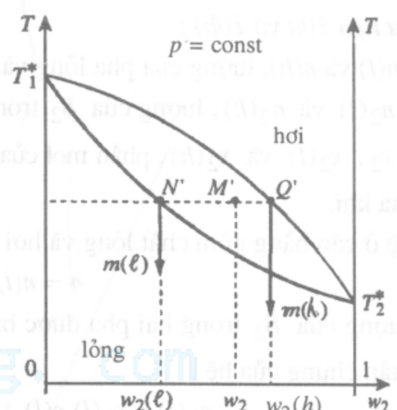
và :

$$\frac{n(l)}{n(h)} = \frac{MQ}{NM} = \frac{x_2(h)-x_2}{x_2-x_2(l)}$$



Tư liệu 12. *Tư liệu về cách nhớ để áp dụng tốt định lí các momen : ở M_o, tất cả là hơi ; chiều dài của đoạn N_oM_o là tỉ lệ với lượng hơi. Cũng như vậy đối với tất cả các đoạn ở bên trái của đường thẳng có hoành độ x_{2M_o}. Ở M_3, tất cả là lỏng; chiều dài của đoạn M_3Q_3 tỉ lệ với lượng lỏng. Cũng như thế đối với tất cả các đoạn ở bên phải của đường thẳng hoành độ x_{2M_o}. Thí dụ, ở M_2 :*

$$\frac{n_{M_2}(h)}{n_{M_2}(l)} = \frac{N_2M_2}{M_2Q_2}$$



Tư liệu 13. *Định lí các momen hóa học đối với một hệ được mô tả từ khối lượng riêng phần; các môđun của các vectơ được vẽ theo tỉ lệ khối lượng của hơi và chất lỏng :*

$$N'M'\,.\,m(l) = M'Q'\,.\,m(h)$$

và :

$$\frac{m(l)}{m(h)} = \frac{M'Q'}{N'M'} = \frac{w_2(h)-w_2}{w_2-w_2(l)}$$

Áp dụng 1

Hỗn hợp bậc hai toluen – benzen có thể được coi như là lí tưởng. Biểu đồ đẳng áp của nó, dưới $p = 1{,}0$bar, *được cho ở tư liệu 14. Ta xét hỗn hợp thu được khi trộn 4,0*mol *benzen với 6,0* mol *toluen.*

1) *Xác định nhiệt độ bắt đầu sôi của hỗn hợp này.*

2) *Tính các lượng chất lỏng và hơi ở cân bằng ở* 100^oC.

3) *Tính lượng toluen lỏng có mặt trong hệ ở* 100^oC.

1) Hệ có phần mol benzen $x_B = 0{,}4$; trên biểu đồ, nhiệt độ bắt đầu sôi đọc được ở trên đường cong sôi ở M_1, tức là $\theta_{M_1} \approx 94^oC$.

2) Ta áp dụng định lí các momen hóa học, đối với $\theta = 100^oC$, nhờ các hệ thức **(V.15a)** và **(V.15b)** :

$$n(h) = \frac{NM}{NQ}.n \text{ và } m(l) = \frac{MQ}{NQ}.n$$

Ở *tư liệu* 14 :

NM = 8mm, MQ = 3,5mm và NQ = 11,5mm.

Từ đó : $n(h) = \frac{8}{11{,}5} \times 10 = 7{,}0$ mol

và : $n(l) = \frac{3{,}5}{11{,}5} \times 10 = 3{,}0$ mol

3) Đường đẳng nhiệt ở 100^oC cắt đường cong sôi $x_B(l) \approx 0{,}22$, tức là $x_T(l) \approx 0{,}78$; như vậy lượng toluen trong pha lỏng bằng :

$$n_T(l) = x_T(l).n(l) = 0{,}78 \times 3{,}0$$

tức là : $\mathbf{n_T(l) \approx 2{,}3}$ **mol**

► **Luyện tập : Bài tập 2 và 3.**

2.3. Các giản đồ bậc hai của các hỗn hợp thực

2.3.1. Nghiên cứu thực nghiệm các cân bằng lỏng – hơi

Để vẽ các biểu đồ bậc hai cần biết thành phần của hai pha ở cân bằng, áp suất toàn phần (đối với các giản đồ đẳng nhiệt) hay nhiệt độ (đối với các giản đồ đẳng áp) của hệ ở cân bằng.

Thành phần của hai pha, thí dụ $x_2(l)$ và $x_2(h)$ được xác định bằng các kĩ thuật phân tích cổ điển các hỗn hợp quang phổ hấp thụ, các phép chuẩn độ khác nhau...).

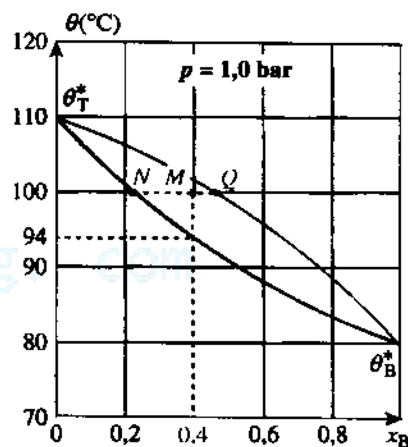
Với các giản đồ đẳng nhiệt, chỉ cần đo áp suất chung p của hệ nhờ một áp kế, các áp suất riêng phần được suy ra từ đó một cách dễ dàng, khi biết thành phần của pha hơi :

$$p_2 = x_2(h).p \text{ và } p_1 = p - p_2$$

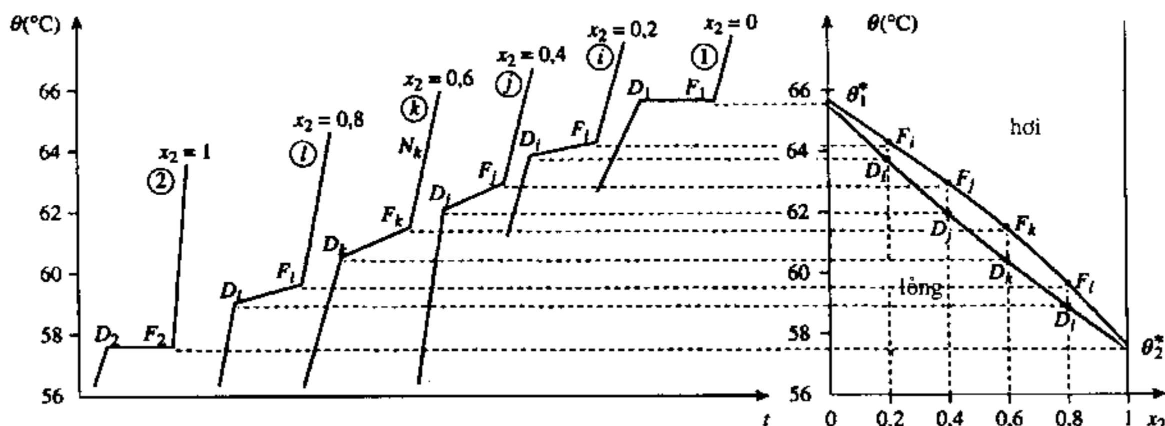
Với các giản đồ đẳng áp, chỉ cần xác định nhiệt độ bắt đầu sôi và nhiệt độ sôi kết thúc : để làm việc này, ta nghiên cứu các đường cong làm nguội hay đun nóng và xác định nhiệt độ của điểm thay đổi độ dốc (*tư liệu 15*).

Việc nghiên cứu thực nghiệm các hỗn hợp thực làm xuất hiện hai dạng giản đồ :

- các giản đồ chỉ có một múi ;
- các giản đồ hai múi tương ứng với các hỗn hợp gọi là hỗn hợp *đẳng phí.*



Tư liệu 14. *Giản đồ đẳng áp của hỗn hợp benzen – toluen dưới áp suất chung 1,0 bar (* x_B *: phần mol của benzen).*

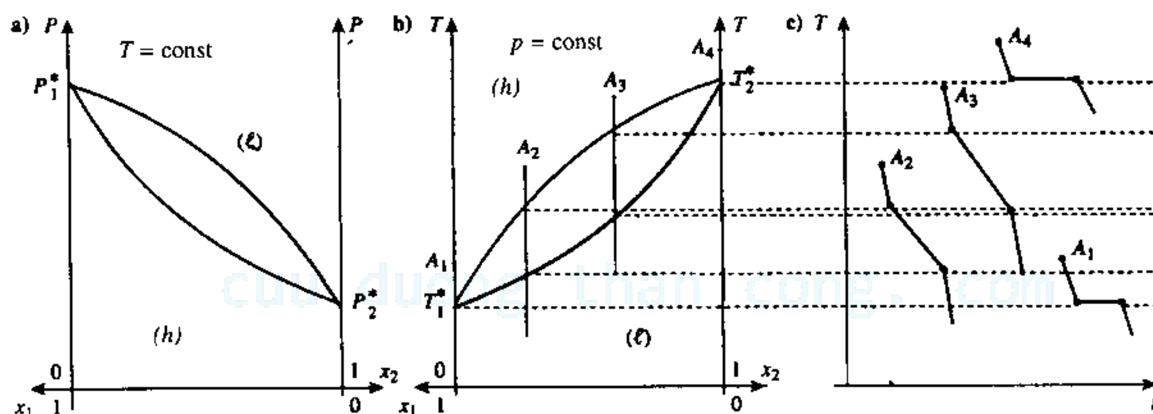


Tư liệu 15. *Vẽ một giản đồ bậc hai đẳng áp của hệ stiren – etylbenzen nhờ các đường cong đun nóng. D : bắt đầu sôi ; F : kết thúc sôi.*

2.3.2. Các giản đồ một múi

Các hỗn hợp gồm các chất có cấu trúc gần nhau và do đó có tính chất gần nhau,như các hỗn hợp *metanol – nước, oxi – nitơ* hay *nước – amoniac,* ít cách biệt với tính chất lí tưởng ; các hỗn hợp này cho các giản đồ đẳng áp và đẳng nhiệt chỉ có một múi (*tư liệu 16*).

Việc nghiên cứu chúng rất giống với việc nghiên cứu đã tiến hành ở trên đối với một hỗn hợp lí tưởng.



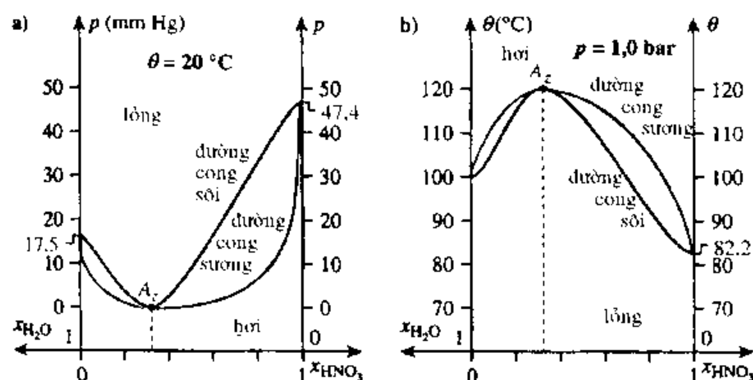
Tư liệu 16. *Các giản đồ bậc hai đẳng nhiệt* **(a)** *và đẳng áp* **(b)** *; các thí dụ về đường cong làm nguội* **(c)**.

2.3.3. Các biểu đồ nhiều múi : Hiện tượng đẳng phí

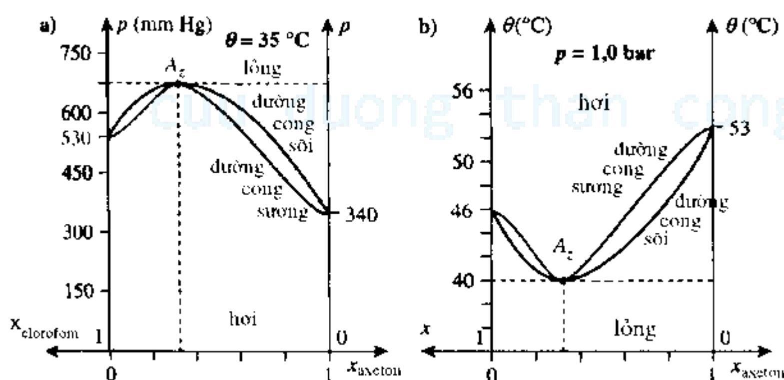
Khi các cấu tử của hỗn hợp bậc hai có các cấu trúc khác biệt đáng kể, dung dịch thể hiện tính chất khác rõ rệt với tính lí tưởng.

Các đường cong sôi và sương (đẳng áp và đẳng nhiệt) có thể thể hiện một cực trị chung, được gọi là **điểm đẳng phí,** kí hiệu là Az ; hỗn hợp tương ứng của thành phần này là một **hỗn hợp đẳng phí**. Đó là trường hợp của hỗn hợp nước – axit nitric hay clorofom – axeton (*tư liệu 17 và 18*).

Thí nghiệm chứng minh rằng, khi giản đồ đẳng áp thể hiện một cực đại thì giản đồ đẳng nhiệt thể hiện một cực tiểu và ngược lại.



Tư liệu 17. *Các giản đồ đẳng nhiệt* (a) *và đẳng áp* (b) *đối với hỗn hợp nước – axit nitric*



Tư liệu 18. *Các giản đồ đẳng nhiệt* (a) *và đẳng áp* (b) *đối với hỗn hợp clorofom – axeton*

Khi làm sôi đẳng áp một hỗn hợp đẳng phí (từ tiếng Hi Lạp : *sôi không thay đổi*), chất lỏng và hơi có thành phần đúng như nhau (*) ; biến độ của hệ khi đó là bằng không : nhiệt độ và thành phần của hệ giữ không đổi. Cũng vậy, khi làm sôi đẳng nhiệt một hỗn hợp đẳng phí, $x_{Az}(h) = x_{Az}(l)$ và áp suất toàn phần giữ không đổi.

Điều quan trọng là không được lẫn lộn một hỗn hợp đẳng phí với một chất nguyên chất.

Thực tế, các tọa độ của điểm đẳng phí phụ thuộc vào áp suất toàn phần p đối với một giản đồ đẳng áp và vào nhiệt độ T đối với một giản đồ đẳng nhiệt (*tư liệu 19*). Vì vậy, có thể một hỗn hợp là đẳng phí dưới một áp suất nào đó (hay ở một nhiệt độ nào đó) và có thể không còn là như vậy nữa dưới một áp suất khác (hay ở một nhiệt độ khác).

Việc đọc một giản đồ liên quan tới một hỗn hợp bậc hai đẳng phí được trình bày trong *áp dụng* 2.

(*) *Kết quả này, được biết dưới tên định lí* Gibbs – Konovalov, *có thể được chứng minh xuất phát từ hệ thức Gibbs – Duhem* (**1.41**).

Khối lượng riêng phần theo etanol của hh đẳng phí	p (mm Hg)	θ (°C)
0,955	760	78,15
0,973	198	47,63
0,995	95	33,35

Tư liệu 19. *Các tính chất của hỗn hợp đẳng phí nước – etanol*

Áp dụng 2

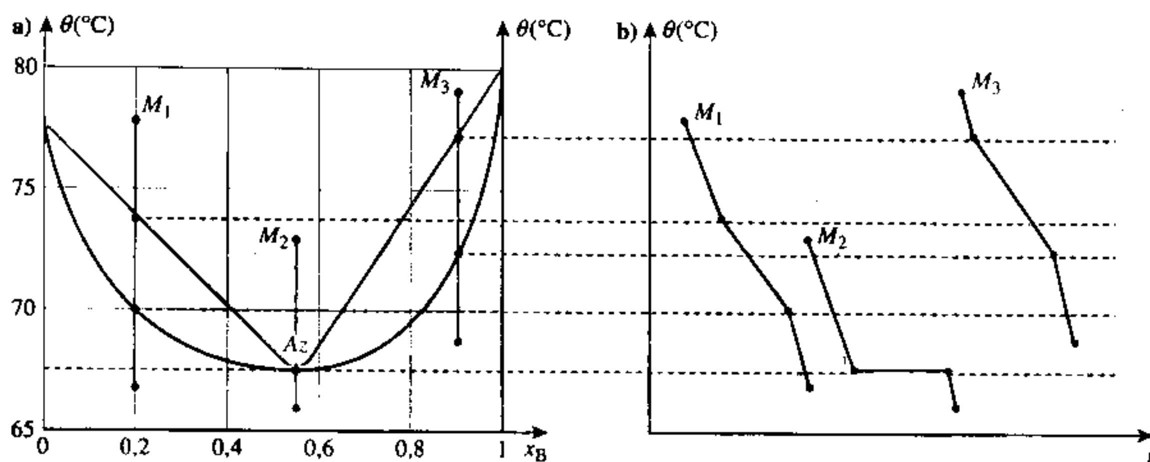
Giản đồ bậc hai đẳng áp etanol – benzen thể hiện một cực tiểu đẳng phí – đẳng áp dưới áp suất 1,0 bar (*tư liệu* 20a) :

1) *Xác định các tọa độ của Az dưới áp suất p* = 1,0 *bar*.

2) *Vẽ các đường cong làm nguội đối với các hỗn hợp hơi có thành phần* 0,20 , x_{Az} *và* 0,90 *bằng việc xác định các nhiệt độ thay đổi độ dốc.*

1) *Tư liệu* 20a, ta đọc :

$$x_{Az} \approx 0,54 \quad \text{và} \quad \theta_{Az} \approx 67,5^{\circ}C$$



Tư liệu 20. **a)** *Giản đồ bậc hai etanol – benzen* ($x_B = x_{benzen}$) ; **b)** *Các đường làm nguội.*

2) • Với $x_B = 0,20$, sự hoá lỏng bắt đầu ở $\theta \approx 74°C$ và kết thúc ở $\theta \approx 70°C$.

• Với $x_B = x_{Az}$, sự sôi chỉ xảy ra ở $\theta_{Az} \approx 67,5°C$.

• Với $x_B = 0,90$, sự hoá lỏng bắt đầu ở $\theta \approx 77°C$ và kết thúc ở $\theta \approx 72°C$.

Dạng của các đường cong làm nguội được suy ra từ các giá trị này (*tư liệu* 20b).

2.4. Áp dụng các giản đồ vào việc chưng cất phân đoạn

2.4.1. Chưng cất nguyên tố

Ta chỉ ra nguyên tắc của việc này nhờ vào *tư liệu* 21.

Một chất lỏng thành phần x_{2M_0} được đun nóng. Ở M_1 xuất hiện bọt hơi đầu tiên thành phần $x_{2M'_1}(h)$; hơi giàu cấu tử dễ bay hơi hơn so với chất lỏng ở cân bằng (ở đây là B_2).

Làm ngưng tụ hơi này sẽ được một chất lỏng có thành phần $x_{2M_2}(l) = x_{2M'_1}(h)$, với $x_{2M'_1}(l) > x_{2M_0}$: hai cấu tử chưa hoàn toàn được tách khỏi nhau, nhưng phần ngưng tụ biểu thị bằng M_2, giàu cấu tử dễ bay hơi hơn chất lỏng ban đầu.

2.4.2. Chưng cất phân đoạn

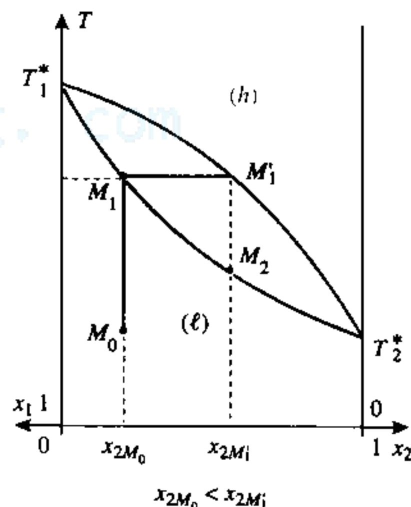
Đó là việc thực hiện một loạt các chưng cất cơ bản trong một thiết bị được gọi là **cột cất.**

Nguyên tắc được cho ở *tư liệu* 22 : một chất lỏng có thành phần x_{2M_0} được đưa tới nhiệt độ T_{M_1} ; hơi thu được khi bắt đầu sôi có thành phần $x_{2M'_1}(h)$ được ngưng tụ trở lại ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn T_{M_2}.

Khi được đun nóng, phần ngưng tụ này lại sẽ sôi và **khi bắt đầu sôi** nó sinh ra hơi có thành phần $x_{2M'_2}(h)$, v.v...

Hơi sinh ra càng ngày càng giàu cấu tử dễ bay hơi hơn, tức là B_2.

Trong công nghiệp, nguyên tắc này được vận dụng liên tục, trong các *cột cất nhiều tầng*, còn trong phòng thí nghiệm thì dùng *các cột cất vigrơ hay cột nhồi.*



Tư liệu 21. *Nguyên tắc chưng cất đơn giản : hơi tạo thành giàu cấu tử dễ bay hơi hơn chất lỏng ban đầu.*

■ **Cột cất nhiều tầng**

Sơ đồ nguyên tắc của một cột như thế được cho ở *tư liệu* 23.

Một gradien nhiệt độ được thực hiện từ thấp lên cao ($T_{\text{thiết bị bốc hơi}} > T_{\text{đầu tháp}}$) ; nhiệt độ ở mỗi tầng đĩa tương ứng với một trong các đường đẳng nhiệt của giản đồ ở *tư liệu* 22.

Hơi bay lên sẽ sục vào trong chất lỏng và sẽ được làm giầu cấu tử dễ bay hơi hơn, ở đây là B_2, trong khi chất lỏng tạo thành do sự ngưng tụ ở mức N chảy một phần xuống mức $N-1$, và được làm giàu chất lỏng kém bay hơi hơn, ở đây là B_1. Nếu số đĩa là đủ lớn, B_2 nguyên chất được thu hồi ở đỉnh cột tháp : cấu tử dễ bay hơi hơn (B_1) là phần còn lại ở trong thiết bị bốc hơi.

Việc cất phân đoạn hỗn hợp bậc hai thường nhằm mục đích tách ra hoặc làm sạch một trong hai cấu tử, cấu tử là phần cất.

Số đĩa lí thuyết tối thiểu mà một tháp phải có để thực hiện việc tách hoàn toàn hai cấu tử B_1 và B_2 bằng số các đoạn nằm ngang xuất hiện trên giản đồ bậc hai để đi từ M_0 tới đầu mút của múi.

Trong công nghiệp các cột cất thường được dùng để tách các cấu tử của những hỗn hợp phức tạp (chưng cất dầu mỏ); để làm việc này, các van chất được phân bố đều đặn theo độ cao của cột cho phép tách riêng từng *phân đoạn* (*).

(*) *Khi chưng cất dầu mỏ, mỗi phân đoạn tương ứng với một hỗn hợp hiđrocacbon có nhiệt độ sôi gần nhau.*

■ **Các cột cất trong phòng thí nghiệm**

Các cột này thực sự không có các đĩa, nhưng được trang bị hoặc các mũi nhọn (cột Vigreux), hoặc một lớp nhồi bằng thủy tinh (*tư liệu 24*). Hơi lên chậm trong cột và ngưng tụ từng phần khi tiếp xúc với thành cột; cấu tử dễ bay hơi hơn, ở đây là B_2 giàu lên dần dần. Nếu cột đủ dài, B_2 đạt đến tinh khiết ở đỉnh của cột. Một cột cất được dùng ở phòng thí nghiệm :

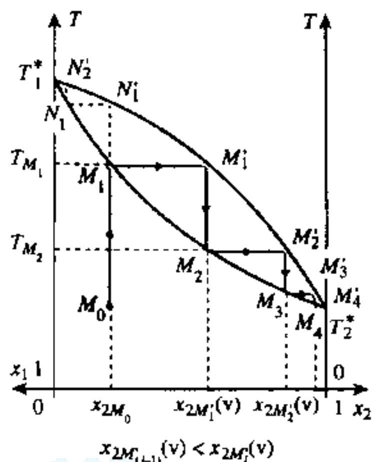
- để thu sản phẩm B từ hỗn hợp phản ứng sau khi tổng hợp;
- để làm sạch chất B bị làm bẩn bởi những vết của một tạp chất C kém bay hơi hơn B; phương pháp này thường được gọi là **sự tinh cất.**

2.4.3. Chưng cất phân đoạn và sự đẳng phí

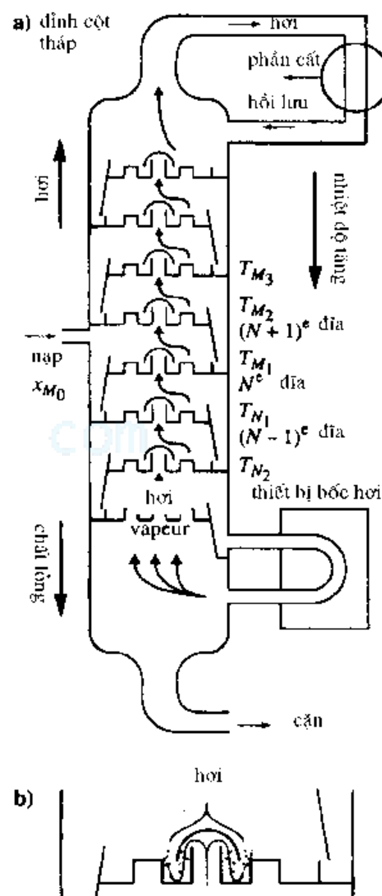
Một kết cấu tương tự với kết cấu trình bày ở *tư liệu* 22 cho phép biết được kết quả khi chưng cất một hỗn hợp bậc hai trong trường hợp giản đồ có một điểm đẳng phí (*tư liệu* 25 *và* 26).

Trong mọi trường hợp việc tách hai cấu tử là không thể được. Thực tế, nếu, ở một đầu cột cất, ta thu được một trong các cấu tử của hỗn hợp, thì ở đầu kia sẽ thu được hỗn hợp đẳng phí.

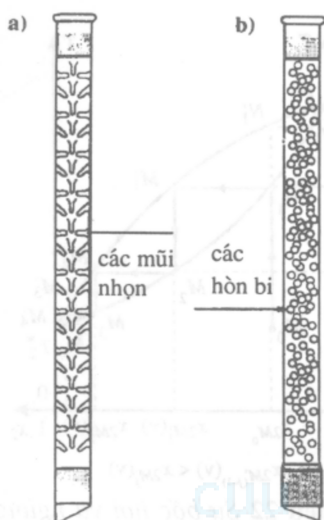
► **Luyện tập : Bài tập 1, 4, 5 và 6.**



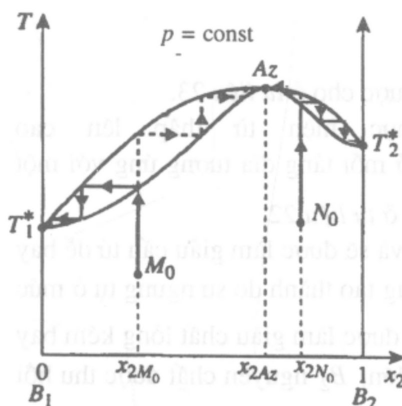
Tư liệu 22 *Sự bốc hơi và ngưng tụ liên tiếp khi chưng cất phân đoạn : hơi giàu B_2 dần lên (quãng đường $M'_1, M'_2, M'_3...$) và chất lỏng giàu B_1 dần lên (quãng $M_1, N_1, N_2, N_3...$)*



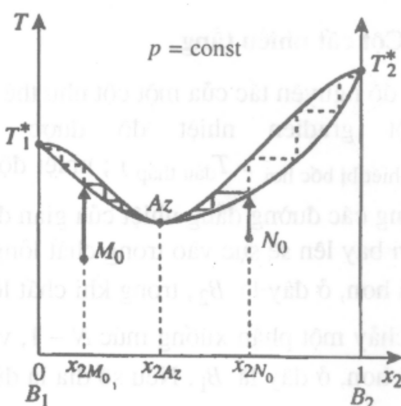
Tư liệu 23. *Sơ đồ nguyên lí của một cột cất nhiều tầng (đĩa) :* **a)** *cột ;* **b)** *chi tiết của một đĩa.*



Tư liệu 24. *Các cột cất trong phòng thí nghiệm :*
a) *với các mũi nhọn (cột Vigreux);*
b) *với lớp nhồi thuỷ tinh (các hòn bi, các vật xoắn,v.v...)*



Tư liệu 25. *Chưng cất đẳng áp hỗn hợp bậc hai có đẳng phí ở nhiệt độ cực đại : phần cất chứa hoặc chất lỏng B_1 nguyên chất (trường hợp hỗn hợp đầu M_0, với $x_{2N_0} > x_{2Az}$); phần còn lại là hỗn hợp đẳng phí.*



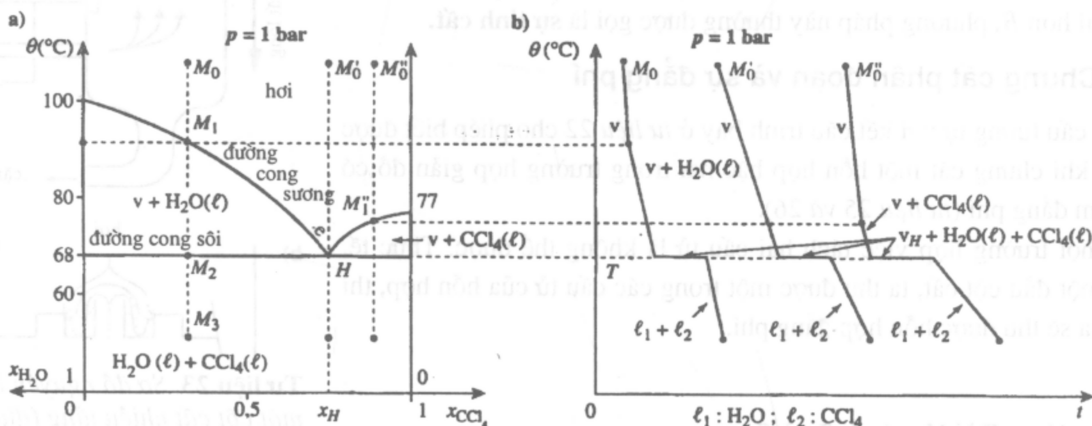
Tư liệu 26. *Chưng cất đẳng áp hỗn hợp bậc hai có đẳng phí ở nhiệt độ cực tiểu : phần cất được là hỗn hợp đẳng phí dù hỗn hợp chưng là gì, trong khi phần còn lại chứa hoặc chất lỏng B_1 (trường hợp hỗn hợp đầu M_0 với $x_{2M_0} < x_{2Az}$), hoặc chất lỏng B_2 nguyên chất (trường hợp hỗn hợp đầu N_0, với $x_{2N_0} > x_{2Az}$).*

3 Các giản đồ bậc hai hoàn toàn không trộn lẫn ở trạng thái lỏng

Trong trường hợp các cấu tử của hỗn hợp rất khác nhau, khi một trong các cấu tử phân cực mạnh, cấu tử kia không phân cực, các chất lỏng thường tạo thành hai pha riêng biệt : **khả năng trộn lẫn của chúng lúc ấy là bằng không.** Đó là trường hợp các hệ nước - benzen hay nước - tetraclorometan chẳng hạn.

3.1. Nghiên cứu giản đồ đẳng áp

Tư liệu 27 trình bày giản đồ đẳng áp của hệ nước - tetraclorometan. Đường cong sương có một điểm gãy được gọi là **điểm dị đẳng phí,** kí hiệu là *H*.



Tư liệu 27. a) *Giản đồ bậc hai đẳng áp đối với hệ nước - tetraclorometan ;* b) *Các đường cong làm nguội*

Ta nghiên cứu sự làm nguội các hỗn hợp được biểu diễn bởi các điểm $M_0, M_0^{'}$ và $M_0^{''}$.

■ Ở M_0, hệ hoàn toàn ở trạng thái hơi và v = 2. Ở M_1, xuất hiện giọt đầu tiên của chất lỏng có thành phần trên đường cong sôi : giọt này là **nước nguyên chất** (*tư liệu* 28).

Từ M_1 đến M_2 (*tư liệu* 27a), nước tinh khiết ngưng tụ nằm cân bằng với pha hơi, biến độ lúc đó bằng 1. Hệ là hai pha, thành phần của pha hơi khi đó được xác định và mô tả từ M_2 đến *H*, đường cong sương của nước. Khi đạt tới giá trị x_H, đường sương này gặp đường của tetraclorometan khi đó cũng ngưng tụ.

Ở *H*, hai pha lỏng và một pha hơi nằm cân bằng, và biến độ bằng không; hệ khi đó là hoàn toàn xác định, đặc biệt là các toạ độ của *H*, tức là x_H và θ_H. Khi tất cả hơi đã ngưng tụ, biến độ lại tăng lên với v = 1 và nhiệt độ có thể lại giảm nữa. Đường làm nguội $\theta = f(t)$ tóm tắt các kết quả khác nhau (*tư liệu* 27b) : nó bao hàm một đoạn nằm ngang đối với $\theta = \theta_H = 68^{\circ}C$.

■ Sự làm nguội của hơi $M_0^{''}$ được nghiên cứu như là làm nguội hơi M_0; điều khác duy nhất là sự xuất hiện ở $M_0^{''}$ của tetraclorometan lỏng mà không phải là nước (*tư liệu* 27b).

■ Sự làm nguội của hơi $M_0^{'}$ dẫn đến sự ngưng tụ đồng thời, ở *H*, của hai chất lỏng nằm cân bằng với hơi : nhiệt độ vẫn không đổi và bằng $68^{\circ}C$. Đường làm nguội là một đường nằm ngang, nhưng không có thay đổi nào của độ dốc ngoài các điểm gãy ở $68^{\circ}C$ (*tư liệu* 27b).

Đối với mọi hệ bậc hai, nhiệt độ sôi của một hỗn hợp các chất lỏng không trộn lẫn bao giờ cũng thấp hơn các nhiệt độ sôi của các chất nguyên chất ở cùng một áp suất (*tư liệu* 29). Tính chất này được sử dụng trong một kĩ thuật tách các chất lỏng , được gọi là **lôi cuốn hơi nước.**

3.2. Sự lôi cuốn hơi nước

3.2.1. Mô tả phương pháp

Thông thường đó là việc tách một hợp chất hữu cơ *B* dễ bay hơi nhờ một dung môi *A* (thường là nước), không trộn lẫn với nó ở trạng thái lỏng.

B có mặt trong một hỗn hợp phản ứng, thông thường thu được từ quá trình tổng hợp đã sử dụng các thuốc thử vô cơ khác nhau dạng ion và được đưa vào dư thừa. Chúng ta sẽ thừa nhận rằng, trong các điều kiện đó, chỉ có *A* và *B* là dễ bay hơi. Ta hãy làm rõ sự vận hành này khi dung môi *A* là nước. Một nguồn nhiệt cung hỗn hợp sôi ở nhiệt độ T_H; hơi xuất hiện lúc ấy có thành phần x_H. Khi ngưng tụ, hơi cho một hỗn hợp nước và *B* mà sau đó có thể tách được khi để lắng, nước và *B* không trộn lẫn được ở trạng thái lỏng và có khối lượng tiêng khác nhau.

3.2.2. Các lượng chất tách ra được

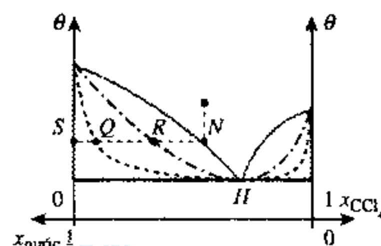
Trong sự sôi của hai chất lỏng không trộn lẫn, áp suất hơi là tổng áp suất hơi bão hoà của từng chất lỏng nguyên chất ở nhiệt độ sôi T_H của hỗn hợp dị đẳng phí :

$$P_s(H) = P_1^*(T_H) + P_2^*(T_H)$$

các đường sôi

- - - - / — · — } của các hỗn hợp trình bày một đẳng phí

——— của các hỗn hợp các chất lỏng không trộn lẫn được



Tư liệu 28. *Để đọc đúng một giản đồ bậc hai của các chất lỏng không trộn lẫn được, có thể coi giản đồ này là kết quả* **hình thức** *của sự biến dạng dần dần của giản đồ về các chất lỏng trộn lẫn được với một điểm đẳng phí. Thành phần của chất lỏng nằm cân bằng với hơi, điểm biểu diễn bằng điểm N, được đọc ở Q (hay ở R) trong trường hợp các chất lỏng trộn lẫn được có đẳng phí, và ở S đối với các chất lỏng không trộn lẫn được.*

hợp chất	nhiệt độ sôi ($^{\circ}$C)
nước	100
anilin	184
hỗn hợp nước - anilin	98,5
xiclohexanon	156
hỗn hợp nước - xiclohexanon	97

Tư liệu 29. *Các nhiệt độ sôi, dưới áp suất 1,0 bar, của các hệ dị đẳng phí và của các chất nguyên chất tương ứng.*

Đối với hơi nước được giả định là lí tưởng :

$$p_1 = x_{1H}(h).p = p_1^* \qquad \text{và} \qquad p_2 = x_{2H}(h).p = p_2^*$$

Thừa nhận là tất cả hơi nước có thành phần x_H tạo thành được ngưng tụ, lượng các chất lỏng $n_1(l)$ và $n_2(l)$ thu được sau ngưng tụ bằng :

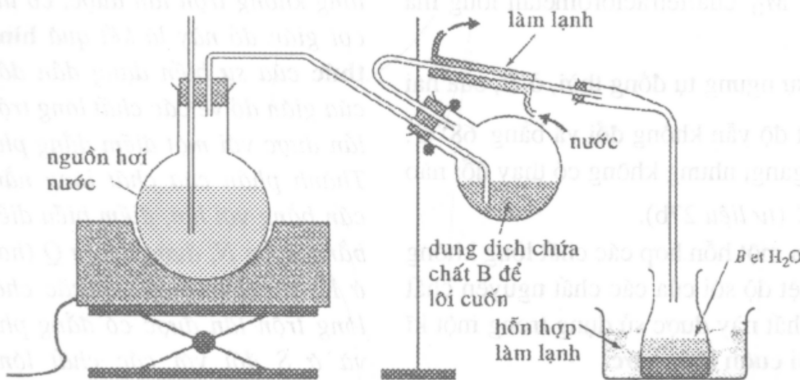
$$n_1(l) = n_{1H}(h) \qquad \text{và} \qquad n_2(l) = n_{2H}(h)$$

Các lượng này phụ thuộc vào p_1^* và p_2^* :

$$\frac{n_1(l)}{n_2(l)} = \frac{n_{1H}(h)}{n_{2H}(h)} = \frac{x_{1H}(h)}{x_{2H}(h)} = \frac{p_1^*}{p_2^*} \qquad \textbf{(V.18)}$$

Việc biết áp suất hơi bão hoà của hai chất lỏng không trộn lẫn cho phép dự đoán hiệu suất tách, thí dụ bằng tỉ số $\frac{n_B}{n_{\text{nước}}}$.

Lôi cuốn hơi nước, còn được gọi là *sự chưng cất bằng nước*, được dùng trong Hoá học hữu cơ khi mà chất cần tách có nhiệt độ sôi cao.



Tư liệu 30. *Mẫu thiết bị được sử dụng để cất lôi cuốn hơi nước.*

Áp dụng 3

Nước và benzanđehit C_6H_5CHO *không trộn lẫn được ở trạng thái lỏng.*

Dưới áp suất toàn phần 1,0 bar, một hỗn hợp nước và benzanđehit sôi ở 98°C; ở nhiệt độ này, $p^*_{\text{nước}} = 0{,}926\,bar$ *và* $p^*_{\text{benzanđehit}} = 0{,}074\,bar$.

Xác định khối lượng tối thiểu nước cần thiết để lôi cuốn 50,0g benzanđehit trong các điều kiện này.

Kí hiệu nước bằng chỉ số e và benzanđehit bằng chỉ số b. Theo hệ thức **(IV.18)** :

$$\frac{p_e^*}{p_b^*} = \frac{n_e(l)}{n_b(l)} = \frac{m_e / M_e}{m_b / M_b}$$

từ đó : $m_e = \frac{p_e^*.M_e}{p_b^*.M_b}.m_b$

tức là : $m_e = \frac{\mathbf{0{,}926.18}}{\mathbf{0{,}074.106}}.\mathbf{50{,}0 = 106{,}3}g$.

➤ **Luyện tập : Bài tập 7, 8 và 9.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ BIẾN ĐỘ

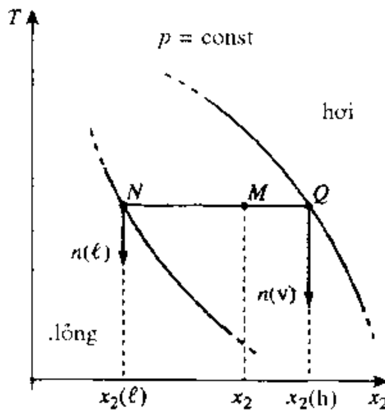
Với một hệ bậc hai, biến độ v bằng $v = 4 - \varphi$; tuy nhiên, để có các giản đồ dễ dàng cho việc nghiên cứu, vẽ hoặc giải thích, ta coi các hệ tiến triển một cách đẳng áp hoặc đẳng nhiệt. Trong các điều kiện đó, $v = 3 - \varphi$.

■ SỰ SÔI CỦA HỖN HỢP BẬC HAI

- Khi B_2 dễ bay hơi hơn B_1, áp suất hơi bão hoà của B_2 cao hơn áp suất hơi bão hoà của B_1 ($p_2^* > p_1^*$) ở một nhiệt độ đã cho, và nhiệt độ sôi của B_2 thấp hơn nhiệt độ sôi của B_1 ($T_2^* < T_1^*$) ở một áp suất đã cho.
- Sự sôi đẳng nhiệt của một hỗn hợp được thực hiện ở áp suất biến đổi; sự sôi đẳng áp của một hỗn hợp được thực hiện ở nhiệt độ biến đổi.

■ LƯỢNG VẬT CHẤT HOẶC KHỐI LƯỢNG Ở CÂN BẰNG

Các số mol *n(l)* và *n(h)*, hay các khối lượng *m(l)* và *m(h)* của chất lỏng và hơi ở cân bằng được xác định từ các giản đồ bậc hai bằng cách sử dụng định lí các momen hoá học :



Tư liệu 1.

▪ Với các số mol *n(l)* và *n(h)* (*tư liệu* 1) :

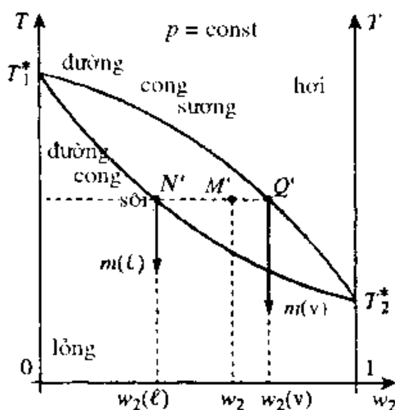
$$NM \, . \, n(l) = MQ \, . \, n(h), \text{ tức là } \frac{n(l)}{n(h)} = \frac{MQ}{NM} = \frac{x_2(h) - x_2}{x_2 - x_2(l)}$$

từ đó : $n(h) = \dfrac{NM}{NQ}.n$; $\quad n(l) = \dfrac{MQ}{NQ}.n$, với $\quad n = n(l) + n(h)$.

▪ Với các khối lượng m(l) và m(h) (*tư liệu* 2) :

$$N'M' . m(l) = M'Q'.m(h), \text{ tức là : } \frac{m(l)}{m(h)} = \frac{M'Q'}{N'M'} = \frac{w_2(h) - w_2}{w_2 - w_2(l)}$$

từ đó : $m(h) = \dfrac{N'M'}{N'Q'}.m$; $\quad m(l) = \dfrac{M'Q'}{N'Q'}.m$; với $m = m(l) + m(h)$.



Tư liệu 2.

■ HỖN HỢP ĐẲNG PHÍ

Khi các đường cong sôi và sương có một cực trị chung *Az*, hỗn hợp tương ứng với thành phần này làm thành một *hỗn hợp đẳng phí*. Khi giản đồ đẳng áp có một cực đại, biểu đồ đẳng nhiệt có một cực tiểu, và ngược lại.

Trong sự sôi đẳng áp của hỗn hợp đẳng phí, chất lỏng và hơi có cùng một thành phần. Biến độ của hệ khi đó bằng không : nhiệt độ và thành phần của hệ giữ không đổi.

Cũng vậy, trong sự sôi đẳng nhiệt của hỗn hợp đẳng phí.

$x_{Az}(h) = x_{Az}(l)$ và áp suất toàn phần giữ không đổi.

■ SỰ CHƯNG CẤT PHÂN ĐOẠN

Số đĩa lí thuyết tối thiểu mà một cột chưng cất cần có để thực hiện sự tách hoàn toàn hai cấu tử bằng số các đoạn nằm ngang xuất hiện trong biểu đồ hai thành phần đi từ điểm biểu diễn của hỗn hợp đầu đến đầu mút của múi.

BÀI TẬP

Áp dụng trực tiếp bài giảng

1 Giản đồ đẳng áp 2 - metylpropan - 1 - ol và propan - 2 - ol.

Giản đồ đẳng áp của hỗn hợp bậc hai tạo thành bởi propan-2-ol C_3H_8O (kí hiệu là 2) và của 2–metylpropan-1-ol $C_4H_{10}O$ (kí hiệu là 1) được cho ở tư liệu dưới đây; thành phần được biểu diễn bằng phần mol.

1) Xác định các nhiệt độ sôi của hai rượu này; xác định đường cong sôi và đường cong sương;

2) Ta đun dưới 1,0 bar, hỗn hợp *A* chứa 1,5 mol propan 2-ol và 3,5 mol 2-metylpropan-1-ol. Xác định :

a) nhiệt độ bắt đầu sôi và thành phần của bọt hơi đầu tiên được tạo thành;

b) nhiệt độ kết thúc sôi, và thành phần của giọt chất lỏng cuối cùng biến mất;

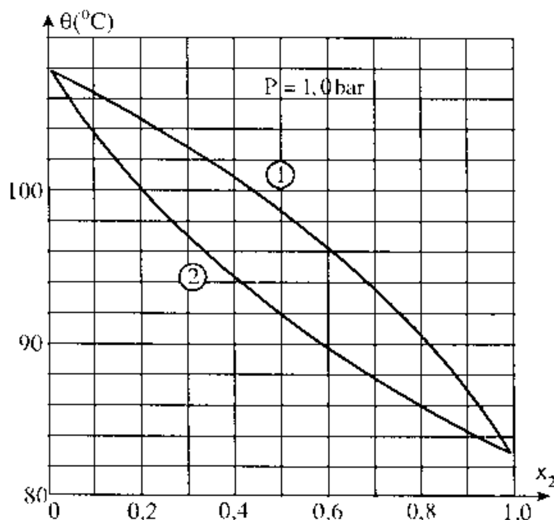
c) số mol hơi và lỏng ở cân bằng ở 100^oC và thành phần của mỗi pha.

3) Xác định nhiệt độ ở đó bắt đầu sôi và thành phần của bọt đầu tiên của hơi hình thành khi mà một hỗn hợp có thành phần theo khối lượng, $w_2(l) = 0,40$ được đun nóng.

4) Ta thực hiện sự chưng cất phân đoạn một hỗn hợp *B* với khối lượng bằng nhau của hai rượu này. Xác định :

a) phần mol của propan - 2 - ol trong hỗn hợp, và nhiệt độ bắt đầu sôi ;

b) số đĩa lí thuyết tối thiểu cột cất phải có.



2 Giản đồ đẳng áp của nước và amoniac

Giản đồ bậc hai đẳng áp của nước và amoniac được cho ở tư liệu dưới đây; thành phần được biểu diễn bằng phần khối lượng.

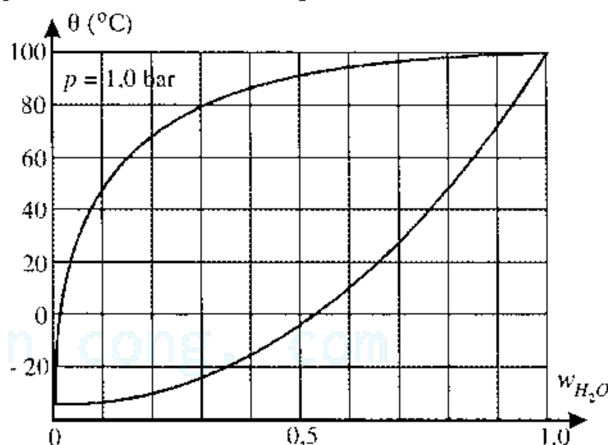
1) Xác định thành phần theo phần khối lượng và phần mol của một dung dịch nước bão hoà amoniac ở cân bằng với hơi của nó ở 20^oC, rồi ở 60^oC; từ đó suy ra lượng tối đa khí amoniac có thể hoà tan ở hai nhiệt độ trên, trong một thể tích V = 1,0*l* nước ($\rho(H_2O) = 1,0 g.cm^{-3}$).

2) Có một hỗn hợp lúc đầu ở trạng thái lỏng chứa 50g nước và 150g amoniac. Xác định :

a) nhiệt độ xuất hiện bọt khí đầu tiên khi đun nóng hỗn hợp này và thành phần của nó;

b) khối lượng và thành phần của từng pha nằm cân bằng ở 40^oC;

c) nhiệt độ mà ở đó kết thúc sự bốc hơi, và thành phần của bọt khí cuối cùng.



3 Hỗn hợp đẳng áp oxi - nitơ

Bảng sau đây cho các thành phần, tính bằng riêng phần mol của các pha lỏng và hơi của hệ oxi - nitơ ở cân bằng, ở nhiệt độ T dưới áp suất 1,0 bar.

T(K)	77,3	78,0	79,0	80,0	82,0	84,0	86,0	88,0	90,1
$x_{O_2}(h)$	0	0,022	0,068	0,120	0,236	0,369	0,522	0,696	1,00
$x_{O_2}(l)$	0	0,081	0,216	0,334	0,522	0,662	0,778	0,885	1,00

1) Vẽ giản đồ đẳng áp lỏng - hơi cho hệ này; chỉ ra tên gọi cho mỗi đường biểu diễn và biến độ của hệ trong mỗi miền được giới hạn bởi hai đường cong này.

2) Không khí có thể được coi là một hỗn hợp của 1/5 mol O_2 và 4/5 mol N_2. Xác định nhiệt độ sôi và thành phần của hơi nằm cân bằng với chất lỏng ở nhiệt độ này.

3) Tính lượng và thành phần của từng pha ở cân bằng khi 10,0 mol không khí lỏng được đưa lên tới 80 K.

4 * Giản đồ đẳng nhiệt axeton - clorofom

Bảng dưới đây cho các áp suất riêng phần của axeton (p_{axe}) và clorofom (p_{cl}) nằm ở cân bằng 35°C với dung dịch của chúng, đối với các thành phần khác nhau được biểu diễn bằng phần mol.

$x_{clo}(l)$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p_{cl} (mm Hg)	0	35	82	142	219	293
p_{axe} (mm Hg)	347	270	185	102	37	0

1) Các nhiệt độ sôi của hai chất nguyên chất này, dưới áp suất 1,0 bar, là $61,2^\circ C$ và $56,2^\circ C$; hãy gán nhiệt độ sôi cho từng chất và biện minh cho lựa chọn của bạn.

2) Vẽ đồ thị sự phụ thuộc áp suất chung p của hệ vào $x_{cl}(l)$ từ đó suy ra áp suất bắt đầu sôi ở 35°C của một hỗn hợp có phần mol clorofom bằng 0,15.

3) Với từng cặp áp suất đã cho, xác định thành phần của pha khí tức là $x_{cl}(h)$, rồi vẽ $p = f(x_{cl}(h))$. Chỉ rõ đặc điểm của giản đồ bậc hai vẽ được.

4) Hãy cho biết có thể tách một hỗn hợp axeton và clorofom bằng chưng cất đẳng áp hay không.

5 Giản đồ đẳng áp của cacbon sunfua và etyl metanoat

Biểu đồ đẳng áp của hỗn hợp bậc hai cacbon sunfua (kí hiệu là 1) và etyl metanoat (ký hiệu là 2) được cho ở *tư liệu* sau đây; thành phần được biểu diễn bằng phần mol.

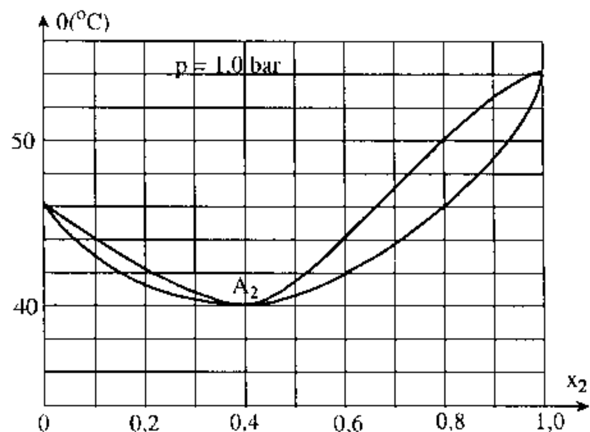
1) Chỉ ra cấu tử nào trong các cấu tử này có áp suất hơi bão hoà cao hơn.

2) Chỉ rõ các toạ độ của điểm A_z và các tính chất mà hỗn hợp có thành phần x_{2A_z} thể hiện.

3) Vẽ các đường cong làm nguội của các hỗn hợp khí có thành phần $x_2(h) = 0$; $x_2(h) = 0,20$; $x_2(h) = x_{2A_z}$; $x_2(h) = 0,70$ và $x_2(h) = 1,0$, và chỉ ra các nhiệt độ đáng chú ý.

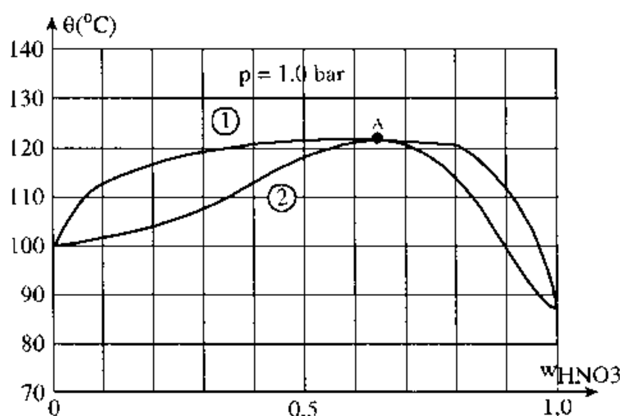
4) Chỉ ra các thành phần của phần cất và cặn còn lại khi chưng cất một hỗn hợp, có thành phần ban đầu là:

a) $x_2(l) = 0,10$; **b)** $x_2(l) = 0,70$.



6 Giản đồ đẳng áp nước - axit nitric

Giản đồ bậc hai đẳng áp của nước và axit nitric được cho ở *tư liệu* dưới đây; thành phần được biểu thị bằng phần khối lượng



1) Gọi tên: ở điểm A; đường cong (1), và đường cong (2). Xác định toạ độ của A; tính phần mol của axit nitric ở điểm này.

2) Phân tích một mẫu hỗn hợp thu được trong điều chế công nghiệp axit nitric cho:

- tổng lượng của nước và axit nitric $n = 4,00$ mol;
- lượng axit nitric $n_{HNO_3} = 0,30$ mol.

Xác định nhiệt độ mà ở đó hỗn hợp bắt đầu sôi.

3) Mẫu phân tích ở trên được đưa lên $\theta' = 110^\circ C$; tính khối lượng và thành phần của từng pha lúc cân bằng.

(*Theo* E.N.S.I.M., 1988)

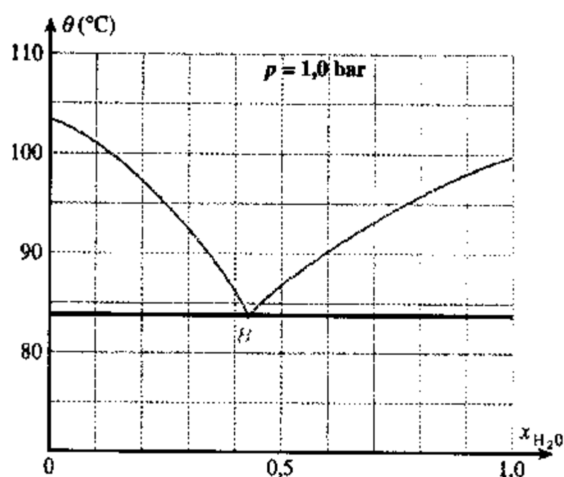
7 Giản đồ đẳng áp toluen - nước

Giản đồ bậc hai đẳng áp toluen (C_7H_8) - nước được cho ở *tư liệu* dưới đây; thành phần được biểu thị bằng phần mol của nước.

1) Ta gọi điểm H là gì? Xác định toạ độ của nó bằng phần mol và phần khối lượng.

2) Vẽ các đường cong làm nguội đối với các hỗn hợp hơi có các thành phần $x_{nước}(h) = 0,20$; $x_{nước}(h) = x_H$ và $x_{nước}(h) = 0,60$, và xác định các nhiệt độ thay đổi độ dốc và các chất phân tử ở cân bằng.

3) Ta làm nguội, tới 90^oC , một lượng n = 10,0 mol của một hỗn hợp hơi nước và toluen có thành phần đầu $x_{nước}(h) = 0,70$, tính lượng và thành phần của từng pha ở cân bằng.



Vận dụng vốn kiến thức

8 * Sự lôi cuốn hơi nước

Nước và brombenzen C_6H_5Br hoàn toàn không trộn lẫn được ở trạng thái lỏng. Các áp suất hơi bão hoà của nước và của brombenzen thay đổi theo nhiệt độ được cho ở *bảng* sau :

θ (°C)	30	40	50	60	70	80	90	100
$p^*_{nước}$ (mm Hg)	32	55	92	149	233	355	525	760
$p^*_{C_6H_5Br}$ (mmHg)	6	10	17	28	44	66	98	141

1) Vẽ các đồ thị $p^*_{nước} = f(\theta)$ và $p^*_{C_6H_5Br} = g(\theta)$.

2) Ta xét một hệ trong đó hai chất lỏng ở cân bằng với hơi ở nhiệt độ θ và dưới áp suất p. Vẽ có giải thích đồ thị $p = h(\theta)$.

3) Suy ra từ các đồ thị này, nhiệt độ sôi của một hỗn hợp nước - brombenzen, dưới áp suất 760 mmHg và thành phần của pha hơi lúc sôi.

4) Thừa nhận là tất cả hơi thu được khi lôi cuốn hơi nước đã ngưng tụ, hãy xác định khối lượng nước và brombenzen thu được từ một khối lượng m = 100,0g hơi nước.

9 * Lôi cuốn anilin theo hơi nước

Hỗn hợp nước - anilin C_6H_7N thể hiện một điểm dị đẳng phí ở $98,5^oC$, áp suất riêng phần của nước ở nhiệt độ này là 717 mmHg và áp suất riêng phần của anilin là 43 mmHg. Dưới áp suất 760 mmHg, nước sôi ở 100^oC và anilin sôi ở 184^oC .

1) Xác định phần khối lượng của anilin trong hơi của hỗn hợp dị đẳng phí. Vẽ giản đồ bậc hai đẳng áp $\theta = f(w_{nước})$, dưới 760 mmHg, của hỗn hợp nước - anilin.

2) Chỉ ra bản chất của chất lỏng xuất hiện khi làm nguội đẳng áp của hỗn hợp hơi nước - anilin có phần mol :

a) x_{anilin} = 0,05 ; b) x_{anilin} = 0,03.

3) Nhờ một dụng cụ tương tự như trình bày trong giáo trình ở tư liệu 30, ta muốn tách anilin từ một hỗn hợp mà nó là chất dễ bay hơi duy nhất. Xác định khối lượng nước cần thiết để tách được một khối lượng m = 1,00 kg anilin.

10 ** Giản đồ đẳng nhiệt

Ta xét hệ metanol (CH_3OH) - tetraclometan (CCl_4) ở 20^oC . Việc phân tích các pha khí và lỏng đối với các thành phần ban đầu khác nhau dẫn đến bảng sau :

$x_{CH_3OH}(l)$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
$x_{CH_3OH}(h)$	1	0,65	0,55	0,51	0,49	0,48
p (bar)	0,126	0,178	0,200	0,207	0,210	0,211

$x_{CH_3OH}(l)$	0,4	0,3	0,2	0,1	0
$x_{CH_3OH}(h)$	0,47	0,46	0,45	0,43	0
p (bar)	0,211	0,210	0,209	0,204	0,119

1) Chỉ ra các áp suất hơi bão hòa của metanol và của tetraclometan ở 20^oC .

2) Vẽ các đồ thị $p = f(x_{CH_3OH}(h))$ và $p = g(x_{CH_3OH}(l))$. Từ đó suy ra tọa độ của điểm đẳng phí.

3) Ta xét một lượng n = 5 mol của một hỗn hợp lỏng tetraclometan và metanol có thành phần $x_{CH_3OH}(l) = 0,35$.

a) Xác định áp suất bắt đầu sôi, áp suất kết thúc sôi và thành phần của giọt cuối cùng.

b) Xác định lượng và thành phần của từng pha ở cân bằng dưới áp suất p = 0,200 bar.

4) Ta xét một hỗn hợp lỏng thu được khi trộn một khối lượng m_1 = 220g tetraclometan với một khối lượng m_2 = 100g metanol.

Xác định khối lượng và thành phần của từng pha ở cân bằng dưới áp suất p = 0,190 bar.

11 ** Định luật Raoult về sự sôi

Ta xét một hỗn hợp gồm một dung môi Σ và một chất tan B ; dung môi xử sự như một cấu tử của một hỗn hợp lí tưởng, trong khi đó chất tan là chất không bay hơi ($p_B^* = 0$).

1) Nhắc lại biểu thức biến thiên hóa thế chuẩn của chất nguyên chất Σ, $\mu_\Sigma^0(T)$ theo nhiệt độ. Vẽ đồ thị $\mu_\Sigma^0(T) = f(T)$.

2) Nhắc lại biểu thức của hóa thế của cấu tử Σ ở pha lỏng theo phần mol $x_\Sigma(l)$; từ đó suy ra rằng nhiệt độ sôi T_s' của dung dịch, dưới áp suất 1,0 bar, là cao hơn nhiệt độ sôi T_s của chất nguyên chất ở cùng một áp suất.

3) Ở nhiệt độ sôi T_s' của hỗn hợp, Σ nằm cân bằng dưới hai pha thiết lập hệ thức :

$$\frac{\Delta_s G^o(T_s')}{T_s'} = R.\ln x_\Sigma(l)$$

Khi áp dụng hệ thức Gibbs - Helmholtz sẽ dẫn đến :

$$-\frac{\Delta_s H^o(T_s')}{T_s'^2} = \frac{d(R.\ln x_s(l))}{dT_s'}$$

Khi thừa nhận rằng entanpi sôi chuẩn S là độc lập với nhiệt độ, thiết lập hệ thức của định luật Raoult về sự sôi :

$$\ln x_\Sigma(l) = \frac{\Delta_s H^o(T_s)}{R}.\left(\frac{1}{T_s'} - \frac{1}{T_s}\right)$$

4) Nhiệt độ sôi của benzen C_6H_6, dưới áp suất 1,0 bar, tăng từ 80,1 °C đến 82,4 °C khi cho thêm 13,76g của chất B vào một khối lượng m = 100,0 g benzen.

Xác định giá trị gần đúng của khối lượng mol B.

Số liệu : $\Delta_s H^o$ (benzen, 353,1K) = 31,0 kJ. mol^{-1}.

6 Các cân bằng rắn - lỏng (PT - PT*)

Mở đầu

Mục tiêu

■ Biết cách đọc và giải thích các giản đồ bậc hai rắn - lỏng đẳng áp trong các trường hợp trộn lẫn hoàn toàn ở trạng thái lỏng, và trộn lẫn hoàn toàn hoặc không ở trạng thái rắn.

■ Biết cách khai thác về mặt định lượng các giản đồ như thế.

■ Biết khái niệm về các hợp chất xác định.

Hiểu biết cần có trước

■ Định nghĩa phần mol và phần khối lượng của một cấu tử trong hỗn hợp (*xem chương* 1).

■ Biến độ của hệ (*xem chương* 4).

■ Giản đồ clapeyron của chất nguyên chất (*xem chương* 4).

Các kết cấu kim loại, tôn và các chi tiết lắp ráp, được sử dụng trong ô tô, hàng không và điện gia dụng, thường được làm bằng các hợp kim của hai hay nhiều kim loại. Các tính chất nhiệt và cơ của các hợp kim này phụ thuộc vào thành phần của chúng. Việc cho thêm natri clorua rắn vào nước đá tán nhỏ hạ thấp rõ rệt nhiệt độ nóng chảy của nó, từ đó dẫn tới việc dùng các hỗn hợp làm lạnh nước đá - muối và rải muối các con đường để làm tan băng. Nhôm oxit Al_2O_3 *nóng chảy ở* 2050^{o} C, *nên sự điện phân công nghiệp ở nhiệt độ này là không thực tế ; việc thêm criolit* Na_3AlF_6 *cho phép thu được một hỗn hợp nóng chảy ở* 960^{o} C, *khi đó có thể điện phân để điều chế nhôm.*

Nghiên cứu các đặc trưng của các cân bằng rắn - lỏng trong trường hợp ***các hỗn hợp bậc hai*** *sẽ cho phép ta giải thích hoặc minh chứng các quan sát khác nhau này.*

1 Khái quát

I.1. Cân bằng rắn - lỏng đối với chất nguyên chất

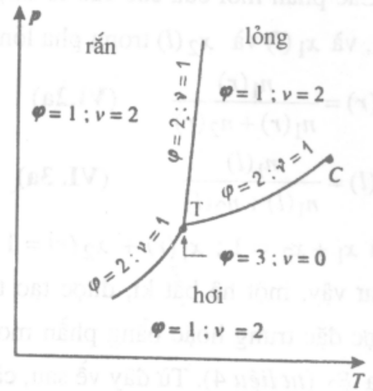
Đối với những thay đổi trạng thái của chất nguyên chất, biến độ được cho bởi hệ thức **(IV.4)** :

$$v = 3 - \varphi$$

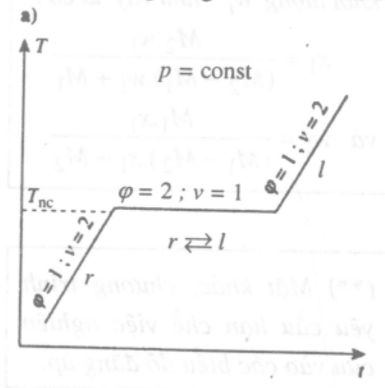
Khi chất nguyên chất chỉ ở một pha, $\varphi = 1$: lúc đó hệ là nhị biến ($v = 2$) ; nhiệt độ và áp suất có thể cố định độc lập với nhau.
Trái lại, khi hai pha ở cân bằng, $\varphi = 2$ và $v = 1$: hệ trở thành đơn biến ; áp suất và nhiệt độ khi đó không còn là độc lập nữa (*tư liệu 1*).

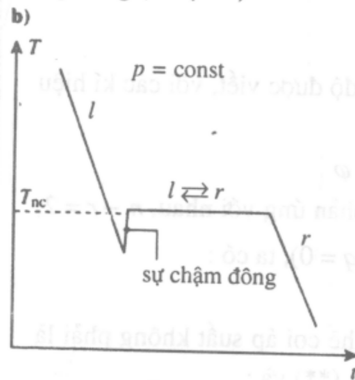
Các cân bằng thay đổi trạng thái của chất nguyên chất là đơn biến.

Như vậy, nhiệt độ nóng chảy của chất nguyên chất chỉ phụ thuộc vào áp suất ; đường cong **nóng chảy đẳng áp,** $T = f(t)$, được gọi là *đường cong phân tích nhiệt*, khi đó đối với chất nguyên chất là một đường nằm ngang (*tư liệu* 2a *và* 2b).
Ảnh hưởng của áp suất đối với nhiệt độ nóng chảy là rất nhỏ : đường biểu diễn cân bằng lỏng - rắn hầu như là thẳng đứng (*tư liệu* 1).



Tư liệu 1. *Giản đồ* $p = f(T)$ *còn gọi là* giản đồ Clapeyron của chất nguyên chất. *Đường biểu diễn cân bằng lỏng - rắn gần như là thẳng đứng : nhiệt độ nóng chảy của một chất rắn phụ thuộc ít vào áp suất, vì thể tích mol của các pha lỏng và rắn rất gần nhau.*





Tư liệu 2.a) *Sự đun nóng đẳng áp một chất nguyên chất. Khi chất rắn và chất lỏng cùng tồn tại, có cân bằng giữa các pha (ν = 1) và nhiệt độ giữ không đổi.*

b) *Khi làm nguội một chất lỏng, thường sinh ra sự* **chậm đông** *; sự chậm đông này thường quan sát được khi sự làm nguội được thực hiện không có mầm kết tinh hay là tránh được những va đập, ngược lại, không tồn tại sự chậm hóa rắn.*

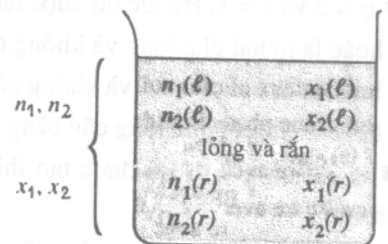
I.2. Mô tả một hệ bậc hai rắn - lỏng

Ta xét một **hệ bậc hai** tạo thành bởi hai cấu tử B_1 và B_2 (*tư liệu* 3).
n_1, n_2, $n_1(\text{r})$, $n_2(\text{r})$, $n_1(l)$ và $n_2(l)$, là những lượng tương ứng của mỗi cấu tử trong hệ, trong pha rắn và trong pha lỏng (B_1 và B_2 ở đây được giả định là hoàn toàn trộn lẫn ở trạng thái rắn và ở trạng thái lỏng) và cuối cùng, n là lượng của tất cả các chất của hệ.
Khi ấy ta có các hệ thức :

$$n = n_1 + n_2 \ ; \ n_1 = n_1(r) + n_1(l) \ ; \ n_2 = n_2(r) + n_2(l)$$

■ **Thành phần toàn bộ** của một hệ hai pha là thành phần của hệ đối với mỗi cấu tử ; được biểu thị bằng phần mol kí hiệu là x_1 cho B_1 và x_2 cho B_2 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \textbf{(VI. 1a)} \qquad\qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \textbf{(VI.1b)}$$



Tư liệu 3. *Xác định hệ được nghiên cứu : hai chất lỏng một bên và hai chất rắn bên kia, ở đây được giả định là hoàn toàn trộn lẫn được.*

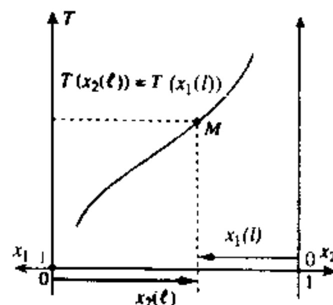
■ Các phần mol của các cấu tử được kí hiệu là x_1(r) và x_2(r) trong pha rắn, và $x_1(l)$ và $x_2(l)$ trong pha lỏng :

$$x_1(r) = \frac{n_1(r)}{n_1(r) + n_2(r)} \quad \textbf{(VI.2a)} \qquad x_2(r) = \frac{n_2(r)}{n_1(r) + n_2(r)} \quad \textbf{(VI. 2b)}$$

$$x_1(l) = \frac{n_1(l)}{n_1(l) + n_2(l)} \quad \textbf{(VI. 3a)} \qquad x_2(l) = \frac{n_2(l)}{n_1(l) + n_2(l)} \quad \textbf{(VI. 3b)}$$

với $x_1 + x_2 = 1$; $x_1(r) + x_2(r) = 1$ và $x_1(l) + x_2(l) = 1$

Như vậy, một hệ bất kì, được tạo thành từ hai cấu tử B_1 và B_2, có thể được đặc trưng hoặc bằng phần mol x_1 của B_1 hoặc bằng phần mol x_2 của B_2 (*tư liệu* 4). Từ đây về sau, các biến số được xét được xác định theo cấu tử B_2 , các biến số đối với cấu tử B_1 được suy từ đó ra.



Tư liệu 4. *Biết $T = f(x_2(l))$, dễ dàng suy ra $T = f(x_1(l))$. Trên sơ đồ, $x_{2M}(l) = 0{,}55$, từ đó : $x_{1M}(l) = 0{,}45$.*

■ Đối với các pha ngưng tụ, thường việc cân các cấu tử là tiện lợi. Do đó để đặc trưng hệ nghiên cứu, người ta thường dùng các phần khối lượng của chúng. Khi đó, ta xác định các phần khối lượng w_i ; thí dụ phần khối lượng của B_2 trong pha lỏng (*) :

$$w_2(l) = \frac{m_2(l)}{m_1(l) + m_2(l)} \qquad \textbf{(VI.4)}$$

(*) Bằng việc dùng hệ thức $m_i = n_i.M_i$, dễ dàng liên kết các phần mol x_i và các phần khối lượng w_i ; như vậy ta có :

$$x_1 = \frac{M_2.w_1}{(M_2 - M_1).w_1 + M_1}$$

và $$w_1 = \frac{M_1.x_1}{(M_1 - M_2).x_1 + M_2}$$

(**) Mặt khác, chương trình yêu cầu hạn chế việc nghiên cứu vào các biểu đồ đẳng áp.

1.3. Biến độ của hệ rắn - lỏng

Theo định lí Gibbs, biểu thức chung của biến độ được viết, với các kí hiệu được xác định ở *chương* 4 (xem **IV.3**) :

$$v = n - r - q + a - \varphi$$

Đối với một hệ bậc hai mà B_1 và B_2 không phản ứng với nhau, $n - r = 2$; và không có bất kì một quan hệ đặc biệt nào ($q = 0$), ta có :

$$v = 2 + a - \varphi.$$

Trong trường hợp cân bằng rắn - lỏng, ta có thể coi áp suất không phải là yếu tố cân bằng ; trong các điều kiện đó, $a = 1$ (**) và :

$$v = 3 - \varphi \qquad \textbf{(VI.5)}$$

Vì $v \geq 0$, $\varphi \leq 3$ với hệ bậc hai ; ba trường hợp có thể được xem xét :

■ $\varphi = 1$ và $v = 2$. Hệ chỉ bao hàm một pha, lỏng hoặc rắn ;

■ $\varphi = 2$ và $v = 1$. Hệ lúc đó được tạo thành :

- hoặc là từ hai pha lỏng và không có pha rắn ;
- hoặc là từ hai pha rắn và không có pha lỏng ;
- hoặc là từ một pha lỏng cân bằng với một pha rắn.

■ $\varphi = 3$ và $v = 0$. Hệ được tạo thành từ một pha lỏng cân bằng với hai pha rắn.

Theo đúng với chương trình, việc nghiên cứu sẽ giới hạn ở các **giản đồ đẳng áp** $T = f(x_2(l))$ hay $T = g(x_2(r))$ trong hai trường hợp sau :

- **trộn lẫn hoàn toàn** ở trạng thái lỏng và ở trạng thái rắn ;
- **trộn lẫn hoàn toàn** ở trạng thái lỏng và **không trộn lẫn** ở trạng thái rắn.

1.4. Vẽ thực nghiệm các giản đồ rắn - lỏng

Việc vẽ thực nghiệm các giản đồ bậc hai rắn - lỏng được thực hiện xuất phát từ các *đường cong phân tích nhiệt,* hay nói đúng hơn, các *đường cong làm nguội.*

Các đường này cho thấy sự thay đổi của nhiệt độ T theo thời gian t khi làm nguội các hỗn hợp (*) nhờ một thiết bị đảm bảo sự thoát nhiệt với tốc độ không đổi (*tư liệu* 5).

Khi ta làm nguội đều đều một pha lỏng, hỗn hợp của B_1 và B_2, nhiệt độ biến đổi hầu như tuyến tính theo thời gian, rồi một (hoặc hai) pha rắn xuất hiện.

Sự hóa rắn là một biến đổi **phát nhiệt**, sự làm nguội trở nên chậm hơn và đường cong làm nguội có một điểm thay đổi độ dốc.

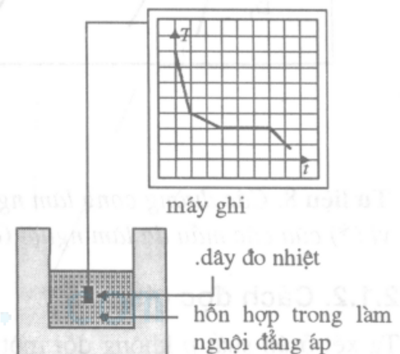
Khi hỗn hợp đã hóa rắn hoàn toàn, mọi biến đổi phát nhiệt đã biến mất và sự làm nguội trở nên nhanh hơn, lúc đó gây ra một sự thay đổi mới của độ dốc trên đường cong làm nguội.

Như chúng ta sẽ thấy, sự hoá rắn một hỗn hợp lỏng có thể biểu thị nhiều giai đoạn, đẳng nhiệt hoặc không, từ đó có các dạng đường làm nguội khác nhau (*tư liệu* 6).

Bản chất và thành phần của các pha có mặt được xác định bằng cách sử dụng các kĩ thuật cổ điển về phân tích các hỗn hợp (phương pháp quang phổ hấp thụ, các phép chuẩn độ khác nhau, kính hiển vi, phân tích cấu trúc tinh thể bằng tia X, v.v..).

(*) Trong thực nghiệm người ta trộn hai chất rắn đã được nghiền thành bột, đun nóng chảy và khuấy để thu được một hệ đồng thể, rồi nghiên cứu sự làm nguội nó. Với một cân bằng rắn – lỏng, chỉ có đường làm nguội là nghiên cứu được vì việc đun nóng đồng đều một chất rắn là khó thực hiện.

(**) Trong một số trường hợp có thể thay thế một phần các nguyên tử của M_1 bằng các nguyên tử của M_2 và ngược lại ; tính trộn lẫn được lúc đó chỉ là một phần vì M_1 và M_2 chỉ tạo thành dung dịch rắn có thành phần hạn chế.
Chỉ sự trộn lẫn toàn phần và không trộn lẫn là thuộc chương trình học.



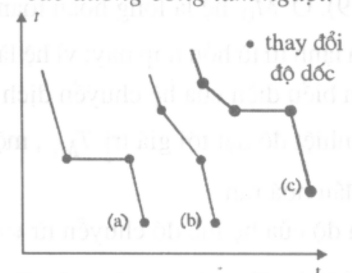
Tư liệu 5. *Thiết bị dùng để vẽ các đường cong làm nguội.*

2 Các giản đồ bậc hai trộn lẫn hoàn toàn ở trạng thái lỏng và ở trạng thái rắn

Khi hai kim loại M_1 và M_2 có cùng một cấu trúc tinh thể và bán kính kim loại gần nhau, người ta nhận thấy có thể thay thế, trong mạng tinh thể của M_1, tất cả các nguyên tử M_1 bằng các nguyên tử M_2 và ngược lại (*tư liệu* 7).

Trong trường hợp này, M_1 và M_2 có thể trộn lẫn hoàn toàn ở trạng thái rắn. Chúng tạo thành **một dung dịch rắn thay thế** bất kể thành phần của hỗn hợp là thế nào (**).

Tuỳ theo tính chất của các cấu tử của hỗn hợp, người ta quan sát được các giản đồ chỉ có một múi và các giản đồ hình thành hai múi.



Tư liệu 6. *Thí dụ về các đường cong làm nguội : **a)** sự hóa rắn đẳng nhiệt ; **b)** sự hóa rắn không đẳng nhiệt ; **c)** sự hóa rắn hai giai đoạn.*

cấu trúc tinh thể của M_1 và M_2	bản chất và bán kính (tính bằng pm)	
	của M_1	của M_2
lập phương tâm diện	niken (125)	đồng (128)
lập phương tâm diện	bạc (144)	vàng (144)
lập phương tâm diện	niken (125)	paladi (138)
lập phương tâm khối	rubiđi (254)	xesi (273)

Tư liệu 7. *Cấu trúc và bán kính kim loại của một số kim loại tạo thành các dung dịch rắn thay thế.*

2.1. Giản đồ rắn - lỏng chỉ có một múi

2.1.1. Thí dụ về cách vẽ giản đồ

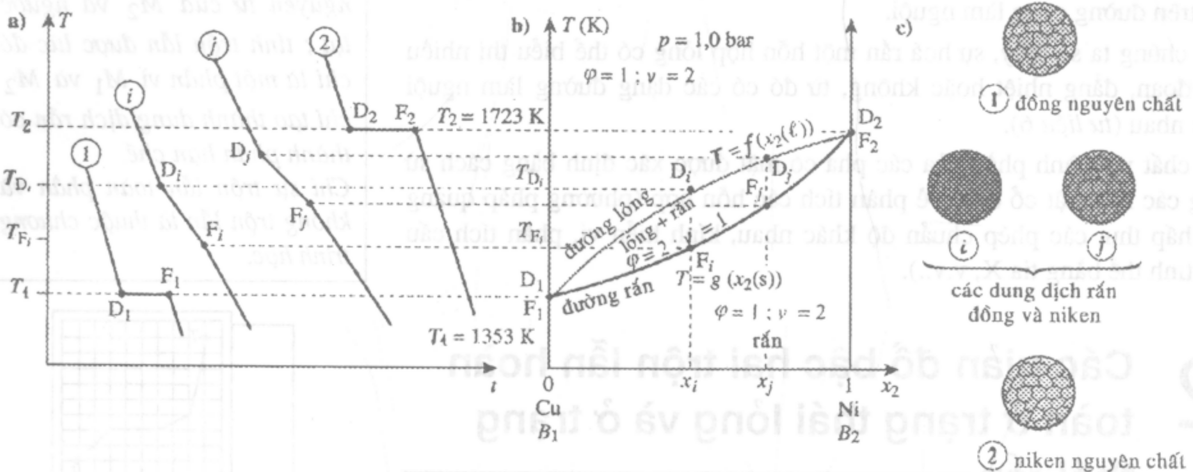
Việc nghiên cứu các đường cong làm nguội đẳng áp của các hỗn hợp đồng - niken cho phép vẽ giản đồ bậc hai rắn - lỏng theo hệ này (*tư liệu* 8).

Giản đồ này gồm hai đường biểu diễn $T = f(x_2(l))$ và $T = g(x_2(r))$ phân định ba miền trong mặt $T(x_2)$:

- với $T > f(x_2(l))$, chỉ có pha lỏng tồn tại ($\varphi = 1$ và $v = 2$);
- với $T < g(x_2(r))$, chỉ có pha rắn tồn tại ($\varphi = 1$ và $v = 2$);
- với $g(x_2(r)) < T < f(x_2(l))$, các pha rắn và lỏng nằm cân bằng với nhau ($\varphi = 2$ và $v = 1$); một miền được xác định như vậy tạo thành một **múi**.

Đường cong ở trên tương ứng với $T = f(x_2(l))$ là **đường lỏng** (liquidus); đường cong ở dưới, đồ thị $T = g(x_2(r))$ được gọi là **đường rắn** (solidus);

(*) Phép chụp ảnh hiển vi là kết quả việc quan sát hệ rắn nhờ vào một kính hiển vi quang học, điện trở hay vào hiệu ứng tunen... Đó là một kĩ thuật rất hay được dùng trong ngành học luyện kim để phân tích đặc trưng đồng thể hoặc dị thể của hệ rắn.



Tư liệu 8. *Các đường cong làm nguội đẳng áp* (**a**)*, biểu đồ bậc hai đẳng áp* (**b**) *và các mặt cắt chụp kính hiển vi (*) của các mẫu đã làm nguội* (**c**) *đối với hệ đồng – niken (D và F : Bắt đầu và kết thúc sự hoá rắn).*

2.1.2. Cách đọc giản đồ

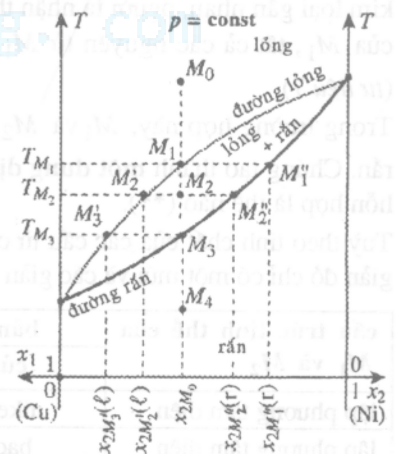
Ta xét ở áp suất p không đổi một hỗn hợp đồng - niken; Giả sử M_0 là điểm biểu diễn của hệ này trong giản đồ $T(x_2)$; niken là cấu tử 2 (*tư liệu* 9). Ở M_0 hệ là lỏng hoàn toàn.

Làm lạnh từ từ hỗn hợp này; vì hệ là kín, thành phần toàn bộ giữ không đổi; điểm biểu diễn của hệ chuyển dịch trên đường thẳng đứng đi qua M_0.

Khi nhiệt độ đạt tới giá trị T_{M_1}, một tinh thể đầu tiên xuất hiện : chất lỏng bắt đầu hoá rắn.

Biến độ của hệ lúc đó chuyển từ $v = 2$ sang $v = 1$. Vì thành phần $x_{2M_1}(l)$ là cố định, dẫn tới việc nhiệt độ T_{M_1} có một giá trị xác định; đó là *nhiệt độ bắt đầu hoá rắn* đối với hỗn hợp được xem xét ở áp suất p.

Thành phần của pha rắn, được biểu diễn bởi điểm M''_1 có hoành độ $x_{2M''_1}(r)$ cũng là áp đặt.



Tư liệu 9. *Giản đồ bậc hai đồng – niken : sự làm nguội một hỗn hợp lỏng và thành phần của các pha.*

Khi người thao tác làm giảm nhiệt độ, điểm biểu diễn của hệ tiếp tục di chuyển theo đường thẳng đứng x_{2M_0}, các pha lỏng và rắn cùng tồn tại. Ở M_2, nhiệt độ là cố định, thành phần của các pha ở cân bằng là được áp đặt; nó được đọc ở chỗ giao nhau của đường đẳng nhiệt $T = T_{M_2}$ với các đường cong $T = f(x_2(l))$ và $T = g(x_2(r))$, tức là $x_{2M'_2}(l)$ và $x_{2M''_2}(r)$; kết quả này được các nhà luyện kim biết đến dưới cái tên *định lí đường nằm ngang* :

Trong hỗn hợp hai pha, thành phần của các pha lỏng và rắn ở cân bằng lần lượt được cho bởi các hoành độ của các điểm giao nhau của đường đẳng nhiệt nằm ngang với các đường cong lỏng và rắn.

Khi điểm biểu diễn của hệ đạt tới M_3, ở nhiệt độ T_{M_3}, giọt cuối cùng của chất lỏng của thành phần $x_{2M'_3}(l)$ biến mất và hệ trở lại là nhị biến. T_{M_3} là nhiệt độ kết thúc hoá rắn đối với hỗn hợp được xét ở áp suất p.

Sự hoá rắn đẳng áp một hỗn hợp được thực hiện ở nhiệt độ biến đổi, trái với sự hoá rắn của một chất nguyên chất. Ở M_4, hệ là rắn hoàn toàn; pha rắn lúc ấy cùng có thành phần với pha lỏng ban đầu. (*)

- ***Đường lỏng*** **là tập hợp nhiệt độ bắt đầu hoá rắn của các hỗn hợp lỏng khi làm nguội chúng; đó cũng là nhiệt độ kết thúc nóng chảy của các hỗn hợp rắn tương ứng.**
- ***Đường rắn*** **là tập hợp nhiệt độ kết thúc hoá rắn của các hỗn hợp lỏng khi làm nguội; đó cũng là nhiệt độ bắt đầu nóng chảy của các hỗn hợp rắn tương ứng.**

Các hỗn hợp thiếc - bitmut, gecmani - silic, bạc - vàng cho ta các giản đồ một múi.

(*) Có thể nghiên cứu nhờ vào một biểu đồ đun nóng hỗn hợp rắn ; tuy nhiên, sự đun nóng đồng thể một chất rắn là rất khó, một vận hành như vậy khó thực hiện được. T_{M_3} sẽ là nhiệt độ nóng chảy bắt đầu và T_{M_4} là nhiệt độ nóng chảy kết thúc.

2.2. Giản đồ rắn - lỏng hai múi

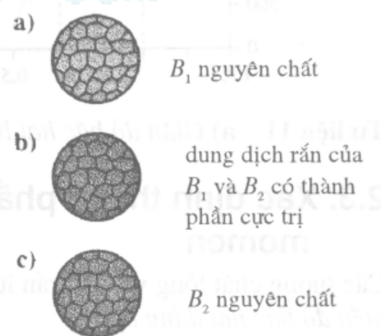
Việc nghiên cứu các hỗn hợp hai thành phần rubiđi - xesi, natri clorua - kali clorua, naphtalen - naphtylamin làm xuất hiện các giản đồ trong đó đường lỏng và đường rắn có một cực trị chung, thường là cực tiểu. Giản đồ khi đó có hai múi.

Khi nóng chảy hay hoá rắn đẳng áp một hỗn hợp có thành phần của điểm cực trị, chất lỏng và chất rắn giữ nguyên thành phần trong toàn bộ quá trình chuyển pha (**); biến độ của hệ khi ấy bằng không : nhiệt độ của hệ giữ không đổi.

Tuy là thay đổi trạng thái ở nhiệt độ không đổi và chỉ bao gồm tinh thể đồng nhất (*tư liệu* 10), hệ có thành phần cực trị không phải là một chất nguyên chất. Đó là một hỗn hợp, như sẽ được chỉ ra chẳng hạn bằng một nghiên cứu hoá học.

Việc đọc một giản đồ như thế được trình bày ở *áp dụng* 1.

*(**) Kết quả này được biết dưới cái tên định lý Gibbs - Konovalov có thể được chứng minh từ hệ thức Gibbs – Duhem (xem **I.41**)*



Tư liệu 10. *Các mặt cắt chụp vi ảnh :* **a)** *của chất rắn B_1 ;* **b)** *của dung dịch rắn có thành phần cực trị ;* **c)** *của chất rắn B_2.*

Áp dụng 1

Giản đồ bậc hai đẳng áp của hệ liti clorua – natri clorua được cho ở tư liệu 11a.

1) Xác định bản chất các pha có mặt trong mỗi miền A, B, C và D.

2) Xác định các toạ độ của cực tiểu M'_1.

3) Vẽ các đường cong làm nguội đối với các hỗn hợp lỏng có thành phần $x_2 = x(\text{NaCl}) = 0,20$; $x_{M'_1}$ *và* 0,70 *và chỉ rõ các nhiệt độ thay đổi độ dốc.*

1) Hệ được hợp thành :

- Ở A : từ một hỗn hợp đồng thể natri clorua và liti clorua nóng chảy.
- Ở B và ở C : từ một dung dịch rắn nằm cân bằng với một dung dịch lỏng, và cả hai đều tạo thành bởi kali clorua và liti clorua.
- Ở D : từ một dung dịch rắn natri clorua và liti clorua.

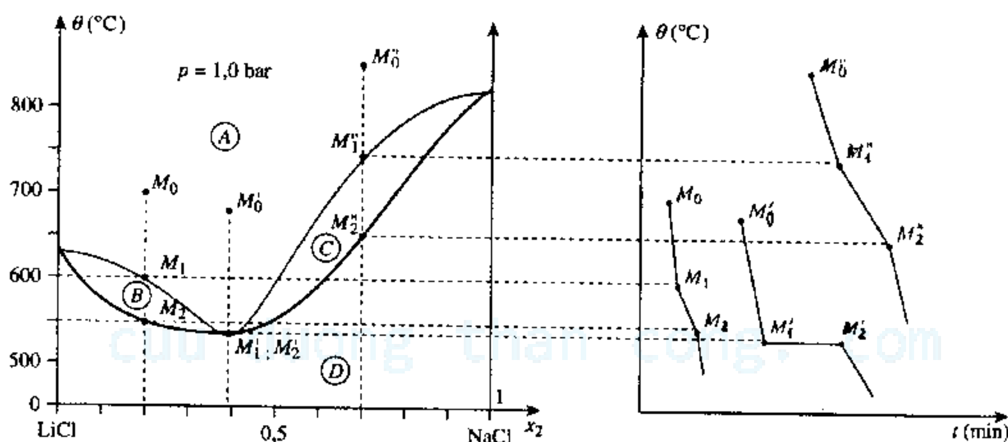
2) Ở *tư liệu* 11a, ta đọc được $x_{2M'_1} = 0,39$ và $\theta M'_1 = 540°C$.

3) • Với $x_2 = 0,20$, sự hoá rắn bắt đầu với $\theta = 600°C$ và kết thúc với $\theta = 550°C$.

• Với $x_2 = x_{2M'_1}$, tất cả sự hoá rắn được thực hiện ở $\theta_{M'_1} = 540°C$.

• Với $x_2 = 0,70$, sự hoá rắn bắt đầu với $\theta = 750°C$ và kết thúc với $\theta = 650°C$.

Dạng của các đường làm nguội $\theta = f(t)$ được suy ra từ các giá trị này (*tư liệu* 11b).



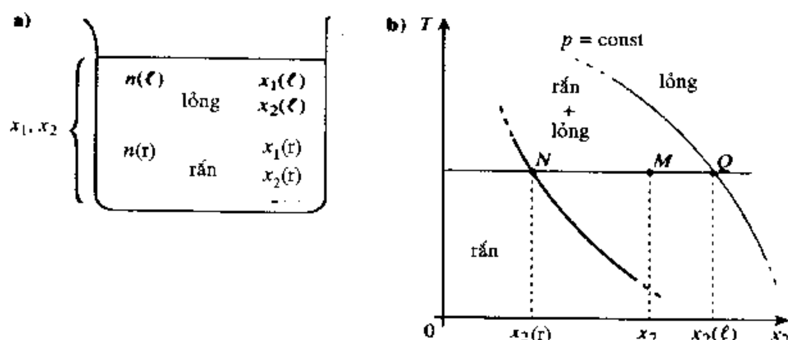
Tư liệu 11 a) *Giản đồ bậc hai liti clorua – natri clorua;* b) *các đường làm nguội* $\theta = f(t)$.

2.3. Xác định thành phần cân bằng : định lí các momen

Các lượng chất lỏng và chất rắn lúc cân bằng có thể được xác định từ một *biểu đồ bậc hai đẳng áp.*

Ta xét một hệ gồm n_1 mol B_1 và n_2 mol B_2 trộn lẫn được hoàn toàn ở pha lỏng và ở pha rắn. Giả sử (*tư liệu* 12a *và* 12b) :

- $n(r)$ và $n(l)$, là số mol của các pha rắn và lỏng lúc cân bằng;
- $n_2(r)$ và $n_2(l)$, là số mol của B_2 trong mỗi pha;
- x_2, $x_2(r)$ và $x_2(l)$ là các phần mol của B_2 trong hệ, ở pha rắn và ở pha lỏng .



◂ **Tư liệu 12** : *Hỗn hợp được nghiên cứu :*
a) *mô tả hệ;*
b) *thành phần của hệ.*

Hệ cân bằng được hợp thành từ chất rắn và chất lỏng :

$$n = n(r) + n(l)$$

Các số mol của B_2 ở hai pha được biểu diễn theo $n(r)$, $n(l)$ và thành phần chung của hệ :

$$n_2(r) = x_2(r).n(r)\,;\ n_2(l) = x_2(l).n(l)\ \text{ và }\ n_2 = x_2.n = x_2.(n(r) + n(l))$$

tức là :
$$n_2 = x_2.n(r) + x_2.n(l) \qquad \textbf{(VI.6)}$$

Mặt khác, các số mol cũng được biểu diễn theo $n(r)$, $n(l)$ và thành phần của từng pha :

$$n_2 = n_2(r) + n_2(l)$$

tức là :
$$n_2 = x_2(r).n(r) + x_2(l).n(l) \qquad \textbf{(VI.7)}$$

Nhờ vào các hệ thức (**VI.6**) và (**VI.7**), ta có :

$$x_2.n(r) + x_2.n(l) = x_2(r).n(r) + x_2(l).n(l)$$

tức là :
$$\left(x_2 - x_2(r)\right).n(r) = \left(x_2(l) - x_2\right).n(l)$$

được viết lại là :
$$NM.n(r) = MQ.n(l) \qquad \textbf{(VI.8)}$$

hay còn là :
$$\frac{n(r)}{n(l)} = \frac{MQ}{NM} = \frac{\left(x_2(l) - x_2\right)}{\left(x_2 - x_2(r)\right)} \qquad \textbf{(VI.9)}$$

Biểu thức (**VI.8**) nhắc lại điều kiện cân bằng của một vật rắn chuyển động quanh một trục và chịu tác động của hai lực, là **định lí các momen hoá học** (*tư liệu* 13 *và* 14).

Nhờ biểu thức (**VI.9**), ta có :

$$\frac{n(l)}{NM} = \frac{n(r)}{MQ} = \frac{n(l) + n(r)}{NM + MQ} = \frac{n}{NQ}$$

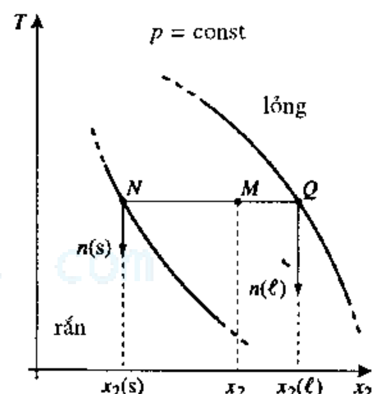
từ đó : $n(l) = \dfrac{NM}{NQ}.n$ **(VI.10a)** $\qquad n(r) = \dfrac{MQ}{NQ}.n$ **(VI.10b)**

Được chứng minh trong trường hợp một hệ được mô tả theo phần mol; hệ thức này cũng còn được thiết lập khi thành phần của hệ được biểu diễn bởi phần khối lượng : các phương trình khi đó trở thành (*tư liệu* 15) :

$$N'M'.m(r) = M'Q'.m(l) \qquad \textbf{(VI.11)}$$

hay còn là :
$$\frac{m(r)}{m(l)} = \frac{M'Q'}{N'M'} = \frac{(w_2(l) - w_2)}{(w_2 - w_2(r))} \qquad \textbf{(VI.12a)}$$

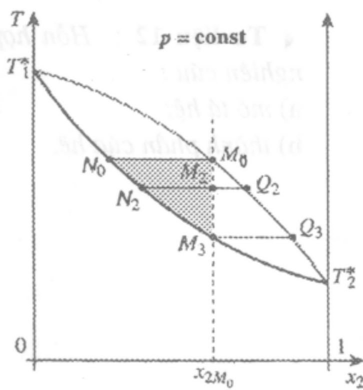
$m(l) = \dfrac{N'M'}{N'Q'}.m$ **(VI.12b)** $\qquad m(r) = \dfrac{M'Q'}{N'Q'}.m$ **(VI.12c)**



Tư liệu 13. *Định lí các momen hoá học đối với một hệ được mô tả theo phần mol; các môđun của các vectơ được vẽ tỉ lệ với các lượng chất lỏng và chất rắn :*

$$NM.n(r) = MQ.n(l)$$

và : $\dfrac{n(r)}{n(l)} = \dfrac{MQ}{NM} = \dfrac{x_2(l) - x_2}{x_2 - x_2(r)}$

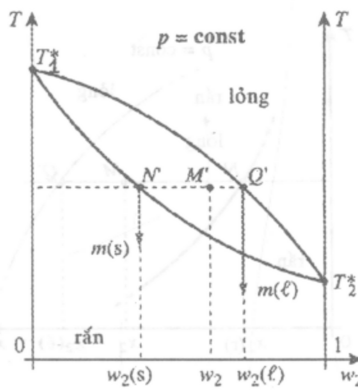


Tư liệu 14. *Phương tiện ghi nhớ để áp dụng tốt định lí mômen.*

Ở M_0, tất cả là lỏng : độ dài đoạn N_0M_0 tỉ lệ với lượng chất lỏng; cũng như vậy đối với tất cả đoạn ở bên trái đường thẳng có hoành độ x_{M_0}.

Ở M_3, thì tất cả là rắn : độ dài của đoạn M_3Q_3 tỉ lệ với lượng chất rắn ; cũng như vậy đối với tất cả đoạn ở bên phải của hoành độ x_{M_0}, chẳng hạn ở M_2 :

$$\frac{n_{M_2}(l)}{n_{M_2}(r)} = \frac{N_2M_2}{M_2Q_2}$$



Tư liệu 15. *Định lí các momen hoá học đối với một hệ được mô tả theo phần khối lượng; mođun của các vectơ được vẽ tỉ lệ với khối lượng chất lỏng và chất rắn :*

$$N'M'.m(r) = M'Q'.m(l)$$

và :

$$\frac{m(r)}{m(l)} = \frac{M'Q'}{N'M'} = \frac{w_2(l) - w_2}{w_2 - w_2(r)}$$

Áp dụng 2

Tư liệu 16 cho biểu đồ hai thành phần đẳng áp của hệ gecmani – silic theo phần mol của silic $x_{Si} = x_2$. Ta xét hệ thu được khi trộn lẫn 8,43g silic với 14,52g gecmani.

1) *Tính thành phần chung của hệ này.*

2) *Hỗn hợp này được đưa tới 1200°C ; xác định thành phần của hai pha ở cân bằng.*

3) *Xác định lượng và khối lượng của từng pha ở cân bằng.*

1) Theo định nghĩa của phần mol :

$$x_2 = x_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Ge}} = \frac{\frac{m_{Si}}{M_{Si}}}{\frac{m_{Si}}{M_{Si}} + \frac{m_{Ge}}{M_{Ge}}}$$

tức là : $x_2 = \dfrac{\frac{8,43}{28,1}}{\frac{8,43}{28,1} + \frac{14,52}{72,6}} = 0,60$

từ đó : $x_{Si} = 0,60$ và $x_{Ge} = 0,40$.

2) Ở *tư liệu* 16, đẳng nhiệt $\theta = 1200\,^{\circ}\mathrm{C}$ cắt đường lỏng ở $x_2(l) = 0,32$ và đường rắn ở $x_2(r) = 0,67$.

3) $n(r) + n(l) = \dfrac{8,43}{28,1} + \dfrac{14,52}{72,6} = 0,50$ mol.

Bằng cách áp dụng hệ thức **(VI.10)**, có thể xác định $n(l)$ và $n(r)$:

$$n(l) = n.\frac{(x_2(r) - x_2)}{(x_2(r) - x_2(l))}$$

$$= 0,50 \times \frac{0,67 - 0,60}{0,67 - 0,32} = 0,100 \text{ mol}$$

từ đó : $n(r) = n - n(l) = 0,400$ mol .

Lúc đó có thể xác định thành phần mol của hai pha :

- Trong pha lỏng :

$$n_{Si}(l) = x_{Si}(l).n(l) = 0,032 \text{ mol}$$

và : $n_{Ge}(l) = n(l) - n_{Si}(l) = 0,068 \text{ mol}$

Khối lượng của pha lỏng khi đó là :

$$m(l) = n_{Si}(l).M_{Si} + n_{Ge}(l).M_{Ge} \approx 5,84 \text{ g.}$$

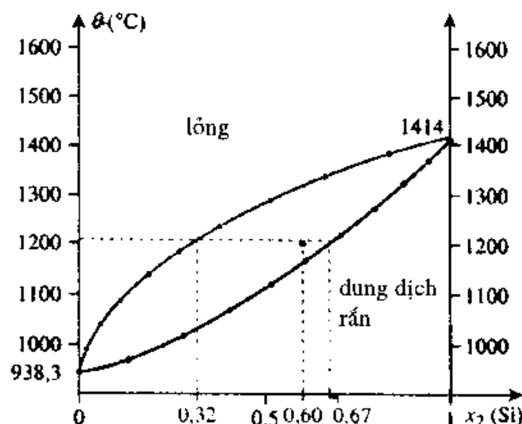
- Trong pha rắn :

$$n_{Si}(r) = x_{Si}(r).n(r) = 0,268 \text{ mol}$$

và : $n_{Ge}(r) = n(r) - n_{Si}(r) = 0,132 \text{ mol}$

Khối lượng của pha rắn khi đó là :

$$m(\text{r}) = n_{Si}(r).M_{Si} + n_{Ge}(r).M_{Ge} = 17,11\text{g}$$



Tư liệu 16. *Biểu đồ hai thành phần gecmani – silic theo phân số mol của silic.*

➤ **Luyện tập : Bài tập 2, 3 và 9.**

3 Các giản đồ bậc hai với sự trộn lẫn hoàn toàn ở trạng thái lỏng và không trộn lẫn ở trạng thái rắn

Khi các cấu tử B_1 và B_2 không cùng một cấu trúc tinh thể hay bán kính của chúng rất khác nhau, thì chúng thường không (hoặc rất ít) trộn lẫn được ở trạng thái rắn.

Chẳng hạn như trường hợp hệ bitmut - cađimi, gecmani - đồng, canxi - magie hay magie - kẽm (*tư liệu 17*).

Trong khuôn khổ chương trình hạn chế ở hỗn hợp các chất rắn không trộn lẫn, người ta phân biệt hai loại giản đồ :

- các giản đồ không thể hiện các hợp chất xác định (hoặc trung gian) (*) ;
- các giản đồ thể hiện ít nhất một hợp chất xác định (hoặc trung gian).

cấu trúc tinh thể		tính chất và tia (bằng pm)	
M_1	M_2	M_1	M_2
khối mặt thoi	h.c.	bitmut (170)	cađimi (157)
kiểu kim cương	c.f.c.	gecmani (137)	đồng (128)
lập phương tâm diện [c.f.c]	h.c.	canxi (197)	magie (160)
lập phương [h.c]	h.c	magie (160)	kẽm(139)

Tư liệu 17. *Các đặc trưng của các cặp kim loại (M_1 và M_2) không trộn lẫn ở trạng thái rắn.*

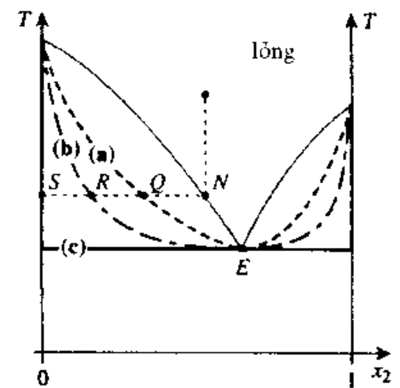
(*) Như ta sẽ thấy ở mục 3.2., hợp chất xác định là một chất rắn tạo thành bởi phản ứng hóa học giữa hai cấu tử của hệ được nghiên cứu.

3.1. Các giản đồ đẳng áp của các hỗn hợp bậc hai không cho hợp chất xác định

3.1.1. Thí dụ biểu đồ

Xuất phát từ các đường biểu diễn làm nguội được ghi lại đối với các hỗn hợp cađimi và bitmut có các thành phần khác nhau, có thể vẽ biểu đồ hai thành phần được trình bày ở *tư liệu* 18a.

Đường cong ở trên là **đường lỏng** và đường dưới là **đường rắn**. Đường lỏng gặp đường rắn ở điểm gốc E, gọi là **điểm eutecti** (*từ tiếng Hy Lạp : kết tinh tốt*) : hỗn hợp có thành phần của điểm E được gọi là **hỗn hợp eutecti**.



(a), (b) : hỗn hợp với cực trị,
(c) : hỗn hợp với eutecti.

Tư liệu 19. *Để đọc đúng một giản đồ bậc hai của các chất rắn không trộn lẫn, ta có thể coi biểu đồ này là kết quả* ***hình thức*** *của sự biến dạng dần dần của một giản đồ của các chất rắn trộn lẫn có cực tiểu. Thành phần của chất rắn nằm cân bằng với pha lỏng được biểu thị bởi điểm N được đọc ở Q (hay ở R) trong trường hợp các chất rắn được trộn với cực tiểu, và ở S đối với các chất rắn không trộn lẫn với điểm eutecti.*

3.1.2. Đọc giản đồ

Ta nghiên cứu sự làm nguội hỗn hợp lỏng biểu thị bởi các điểm M_0, M'_0 và M''_0.

■ Ở M_0, hệ hoàn toàn ở trạng thái lỏng và v = 2. Ở M_1, xuất hiện một tinh thể đầu tiên mà người ta đọc thành phần của nó trên đường rắn : tinh thể này là cađimi tinh khiết (*tư liệu 19*).

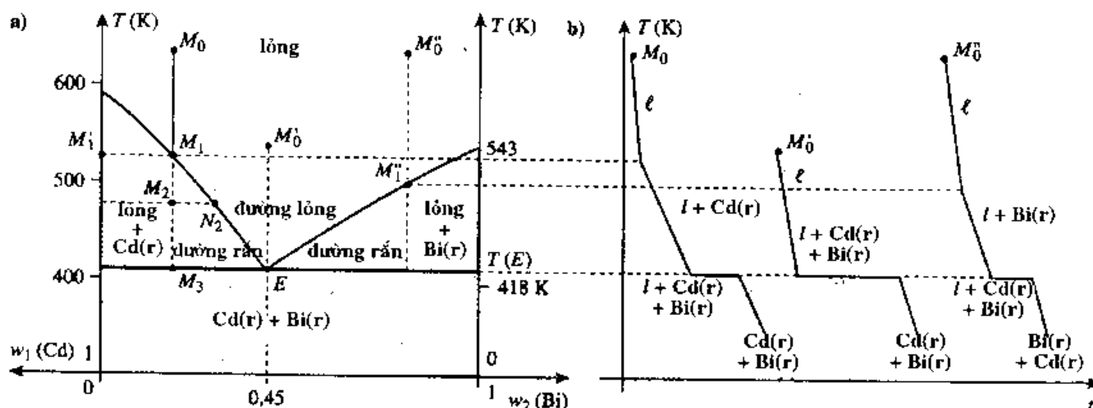
Từ M_1 đến M_3 (*tư liệu 18a*), chỉ có cađimi hóa rắn ở cân bằng với pha lỏng, biến độ lúc đó bằng 1. Hệ là hai pha, thành phần của pha lỏng được xác định ; từ M_1 đến E là đường lỏng của cađimi (*). Khi đạt tới giá trị x_E, đường lỏng này gặp đường lỏng thuộc về bitmut, chất cũng đông đặc lại.

Ở E, hai pha rắn và một pha lỏng ở cân bằng và biến độ bằng không ; hệ khi đó là hoàn toàn xác định, đặc biệt là các tọa độ của E, tức là x_E và T_E. Sự kết thúc hóa rắn thực hiện ở nhiệt độ và thành phần không đổi.

(*) Đường lỏng của cađimi là đường biểu diễn $T = f(x_2)$ ở đó xuất hiện cađimi rắn nguyên chất khi làm nguội hỗn hợp bitmut – cađimi.

Khi hệ đã hoàn toàn hóa rắn, biến độ lên tới v = 1 và nhiệt độ của hệ khi đó có hai pha rắn, cađimi nguyên chất và bitmut nguyên chất có thể lại giảm xuống nữa. Đường cong làm nguội $T = f(t)$ thể hiện các kết quả khác nhau (*tư liệu 18b*) : nó bao gồm một đoạn nằm ngang với $T = T_E$ = 418K tương ứng với cân bằng :

hỗn hợp đồng thể cađimi và bitmut lỏng ⇄ bitmut (r) + cađimi (r)



Tư liệu 18. *a) Giản đồ bậc hai đẳng áp đối với hệ cađimi – bitmut.* ***b)*** *Các đường cong làm nguội. Trong khi điểm biểu diễn của toàn bộ hệ (M_2) chạy trên đoạn M_1M_3, điểm biểu diễn thành phần của pha lỏng (N_2) vẽ đường cong M_1E.*

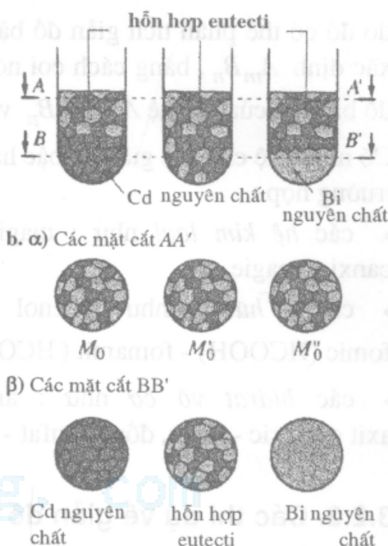
■ Sự làm nguội chất lỏng M''_0 được nghiên cứu như sự làm nguội chất lỏng M_0 ; điểm khác biệt duy nhất là sự xuất hiện ở M'_1 của bitmut mà không phải của cađimi (*tư liệu 18a*).

■ Sự làm nguội chất lỏng M'_0 dẫn tới sự kết tinh đồng thời ở E của hai chất rắn nằm cân bằng với chất lỏng ; biến độ lúc đó là không và nhiệt độ giữ không đổi và bằng 418K. Đường cong làm nguội thể hiện một đoạn nằm ngang nhưng không có sự thay đổi độ dốc, ngoại trừ các điểm gãy ở 418K (*tư liệu* 18b). Tuy nhiên, chất rắn eutecti không phải là một chất nguyên chất, đó là một hỗn hợp của các tinh thể cađimi và các tinh thể bitmut mà $w_{Bi} = 0,45$.

Bất kể hệ bậc hai được xem xét là thế nào, nhiệt độ nóng chảy của một hỗn hợp các chất rắn không trộn lẫn bao giờ cũng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các chất nguyên chất ở cùng áp suất.

3.1.3. Nghiên cứu bằng kính hiển vi

Trong luyện kim người ta rất hay sử dụng kính hiển vi để nhận dạng hoặc xác minh bản chất của các hệ rắn thu được. Để hiểu rõ các thay đổi trạng thái đi kèm theo việc làm nguội một hỗn hợp lỏng, người ta thường sơ đồ hóa các kết quả thu được từ những quan sát bằng kính hiển vi. *Tư liệu* 20 trình bày các kết quả thu được khi làm nguội các hỗn hợp được biểu thị trên giản đồ bởi các điểm M_0, M'_0 và M''_0. Để đơn giản hóa, ta thừa nhận là **mọi pha rắn bao giờ cũng đặc hơn pha lỏng ở cân bằng**, các tinh thể lắng xuống đáy ống nghiệm trong tiến trình hình thành của chúng. Mặt cắt ứng với hỗn hợp eutecti làm nổi bật sự hiện diện của các tinh thể bitmut và tinh thể cađimi.



Tư liệu 20. *Nghiên cứu sự làm nguội các hỗn hợp được biểu thị ở tư liệu 18 bởi các điểm M_0, M'_0 và M''_0* ***trong giả thuyết là mọi pha rắn đều đặc hơn pha lỏng ở cân bằng,***

a) Các ống nghiệm thu được khi kết thúc sự rắn hóa ($T < T_E$).

b) Các sơ đồ các mặt cắt khảo sát bằng kính hiển vi :

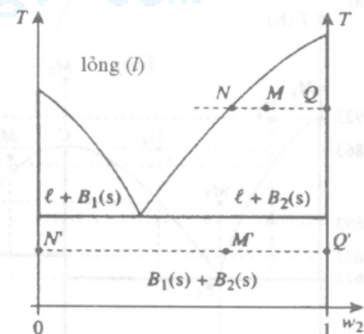
α) Các mặt cắt ở phía trên của ống nghiệm (ba mặt cắt này giống hệt nhau, vì chúng tương ứng với sự hóa rắn của hỗn hợp eutecti).

β) Các mặt cắt ở phía dưới của ống nghiệm.

3.1.4. Định lí các momen

Định lí các momen hóa học áp dụng vào việc xác định (*tư liệu* 21) các khối lượng hay số mol chất rắn và chất lỏng ở cân bằng đối với mọi hệ mà điểm biểu diễn của nó không thuộc đường đẳng nhiệt của điểm eutecti. Thực tế, trên đường đẳng nhiệt này, tương ứng với kết thúc của sự hóa rắn của hỗn hợp, khối lượng của mỗi pha biến đổi theo thời gian.

► **Luyện tập : Bài tập 4, 8 và 12.**



Tư liệu 21. *Ứng dụng định lí các mômen đối với các biểu đồ hai thành phần trình bày một điểm eutecti.*

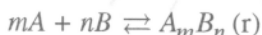
Ở M : $m(l).NM = m_2(r).MQ$

Ở M': $m_1(r).N'M' = m_2(r).M'Q'$

3.2. Giản đồ các hỗn hợp bậc hai với các hợp chất xác định

3.2.1. Sự tồn tại của các hợp chất xác định

Ta xét hai cấu tử, kí hiệu A và B để viết cho gọn, có thể phản ứng để cho **hợp chất rắn trung gian** A_mB_n theo phản ứng hóa học có phương trình - cân bằng :



$$mA + nB \rightleftarrows A_mB_n \text{ (r)}$$

Hợp chất rắn trung gian A_mB_n, còn được gọi là *hợp chất xác định*, là một chất nguyên chất chỉ tồn tại ở trạng thái rắn.

Số các cấu tử của hệ tăng lên một đơn vị, nhưng vì A, B và A_mB_n tạo thành một cân bằng hóa học (r = 1 trong hệ thức **IV.3**), biến độ của hệ luôn luôn được cho bởi hệ thức (**VI.5**) :

$$v = 3 - \varphi$$

do đó có thể phân tích giản đồ bậc hai của hệ $A - B$ tạo thành hợp chất xác định A_mB_n, bằng cách coi nó là kết quả của sự đặt kề nhau hai giản đồ bậc hai của các hệ A - A_mB_n và A_mB_n - B.

Có nhiều hệ cho các giản đồ bậc hai với hợp chất xác định, chẳng hạn như trường hợp :

- các *hệ kim loại* như : magie - kẽm, nhôm - liti, xeri - nhôm, canxi – magie, ...
- các *hệ hữu cơ* như : phenol (C_6H_5OH) - anilin ($C_6H_5NH_2$), axit fomic (HCOOH) - fomamit ($HCONH_2$), ...
- các *hiđrat vô cơ* như : amoniac - nước, axit nitric - nước, axit sunfuric - nước, đồng sunfat - nước, canxi clorua - nước, ...

3.2.2. Các thí dụ về giản đồ

Dạng của giản đồ phụ thuộc vào tính chất của hợp chất xác định ở lúc nóng chảy ; nếu khi nóng chảy mà chất lỏng được tạo thành và hợp chất xác định có cùng một thành phần đối với A và B thì **sự nóng chảy** được gọi là **tương đẳng**, còn trường hợp ngược lại, *sự nóng chảy là không* **tương đẳng**.

(*) Trong trường hợp nóng chảy không tương đẳng, hợp chất xác định A_nB_m tự phân hủy, ở nhiệt độ không đổi, cho ra một pha lỏng và một chất rắn ; cả hai đều có một thành phần khác với thành phần của A_nB_m.

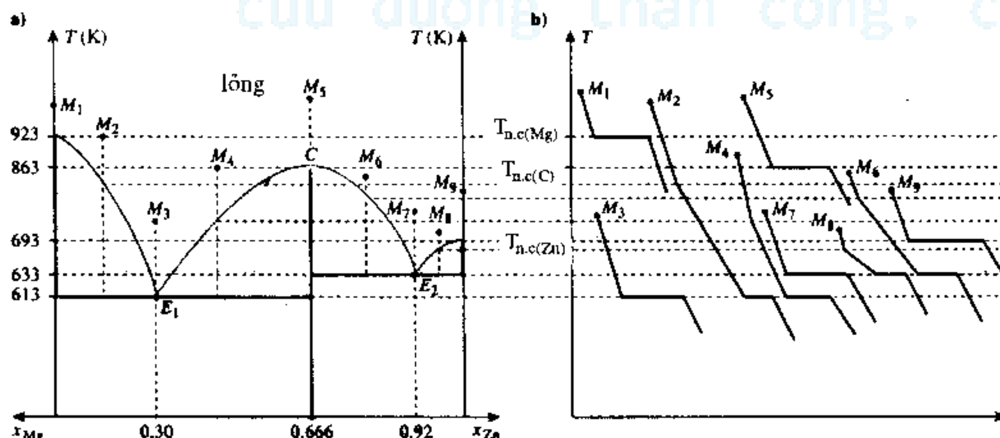
Chỉ có các hỗn hợp bậc hai cho các hợp chất xác định nóng chảy không tương đẳng là thuộc chương trình học. Chúng ta nghiên cứu giản đồ của một trong các trường hợp đó : giản đồ của hệ magie - kẽm.

Tư liệu 22 trình bày giản đồ bậc hai của hệ magie - kẽm theo phần mol của kẽm.

■ **Phân tích giản đồ**

Hợp chất xác định, kí hiệu là C, chứa một lượng kẽm gấp đôi lượng magie ; công thức của nó là $MgZn_2$.

Ta xác định các miền khác nhau tạo nên giản đồ này bằng cách nghiên cứu các đường cong làm nguội của các hệ được đánh số từ 1 đến 9, được biểu thị bởi các điểm từ M_1 đến M_9.



Tư liệu 22. a) *Giản đồ đẳng áp của hệ magie – kẽm ;* ***b)*** *Các đường cong làm nguội.*

Các hệ 1 và 9 tương ứng với các chất nguyên chất, các hệ 3 và 7 là các hỗn hợp eutecti, và hệ 5 có thành phần của hợp chất xác định, đó cũng là một chất nguyên chất : tất cả các hệ này có sự hóa rắn đẳng nhiệt. Đường cong làm nguội của chúng có hai điểm thay đổi độ dốc là các đầu mút của đoạn nằm ngang.

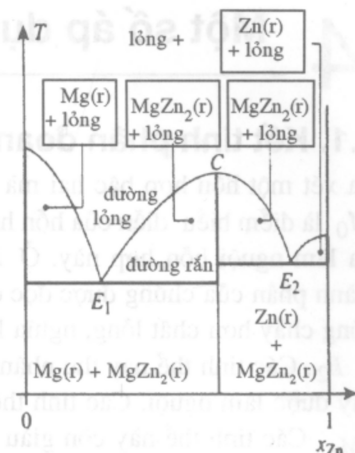
Khi làm nguội các hệ 2, 4, 6 và 8, xuất hiện một chất rắn đầu tiên, theo thứ tự là magie, hợp chất xác định $MgZn_2$, hợp chất xác định $MgZn_2$ và kẽm một cách tương ứng.

Vì sự hóa rắn phát nhiệt, nên các đường cong làm nguội thể hiện sự thay đổi độ dốc khi có sự xuất hiện các tinh thể đầu tiên.

Khi nhiệt độ đạt tới nhiệt độ của các đẳng nhiệt T_{E_1} hay T_{E_2}, xuất hiện một chất rắn thứ hai, tương ứng là $MgZn_2$, Mg, Zn và $MgZn_2$; sự hóa rắn kết thúc ở nhiệt độ không đổi và đường cong làm nguội là một đoạn nằm ngang.

Khi hệ đã hoàn toàn rắn, nhiệt độ lại giảm nữa.

Lúc đó có thể hoàn tất giản đồ bằng cách chỉ rõ các cấu tử có mặt trong từng miền (*tư liệu* 23).

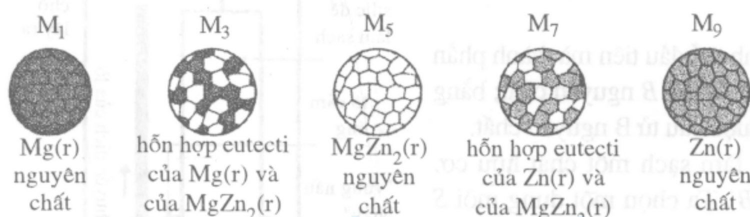


Tư liệu 23. *Nhận dạng các miền khác nhau của giản đồ bậc hai đẳng áp magie – kẽm.*

■ **Nghiên cứu bằng kính hiển vi**

Như chúng ta đã làm trước đây (xem §3.1.3), ta hãy trình bày các mặt cắt khảo sát dưới kính hiển vi thuộc về các hệ từ 1 đến 9 được nghiên cứu ở trên trong giả thuyết là mọi pha rắn đều đặc hơn pha lỏng nằm cân bằng, các tinh thể lắng xuống đáy ống nghiệm trong tiến trình tạo thành của chúng (*tư liệu* 24).

Kẽm, magie và hợp chất xác định $MgZn_2$ là ba chất nguyên chất : các tinh thể của chúng là khác nhau.



Tư liệu 24. *Các mặt cắt quan sát dưới kính hiển vi của các chất rắn thu được khi làm nguội các hệ magie – kẽm 1, 3, 5, 7 và 9. Các hệ 1, 5 và 9 tương ứng với các chất nguyên chất, các hệ 3 và 7 tương ứng với các hỗn hợp.*

3.2.3. Lượng vật chất hay khối lượng lúc cân bằng

Với các giản đồ bậc hai có hợp chất xác định, thành phần của pha lỏng được đọc ở trên đường lỏng và thành phần của pha (hay của các pha) rắn được đọc trên đường rắn.

Định lí mômen hoá học được áp dụng trong một giản đồ đẳng áp biểu diễn theo thành phần khối lượng để xác định khối lượng chất rắn và chất lỏng ở cân bằng đối với mọi hệ mà điểm biểu diễn của nó không thuộc các đường đẳng nhiệt của các điểm eutecti.

Việc sử dụng một giản đồ theo phần mol thì phức tạp hơn vì sự có mặt của một hợp chất xác định làm cho việc viết định lí mômen phức tạp hơn.

➤ Luyện tập : Bài tập 1, 5, 6, 7, 10 và 11.

4 Một số áp dụng

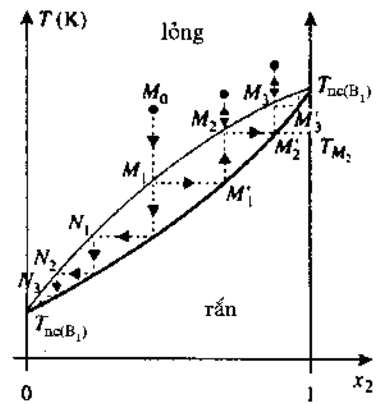
4.1. Kết tinh phân đoạn

Ta xét một hỗn hợp bậc hai mà giản đồ của nó chỉ có một múi. Giả sử M_0 là điểm biểu diễn của hỗn hợp ban đầu (*tư liệu* 25) hoàn toàn lỏng.

Ta làm nguội hỗn hợp này. Ở M_1, xuất hiện các tinh thể đầu tiên mà thành phần của chúng được đọc ở M'_1. Các tinh thể này giàu cấu tử khó nóng chảy hơn chất lỏng, nghĩa là có nhiệt độ nóng chảy cao hơn, ở đây là B_2. Các tinh thể này thu nhận và nấu chảy, và chất lỏng thu được như vậy được làm nguội. Các tinh thể thành phần $x_{M'_2}$ xuất hiện ở nhiệt độ T_{M_2}. Các tinh thể này còn giàu B_2 hơn nữa. Các thao tác này được lặp lại nhiều lần sẽ cho phép thu được cấu tử B_2 nguyên chất.

Việc lấy đều đặn các tinh thể tạo thành ra sẽ làm cho chất lỏng giàu cấu tử hơn dễ nóng chảy hơn, ở đây là B_1. Ở cuối các thao tác này, hai cấu tử sẽ được tách nếu giản đồ có một cực trị, một điểm eutecti hay một hợp chất xác định.

Trong thực tế, kĩ thuật này được dùng nhiều hơn để làm sạch một cấu tử bị bẩn bởi các tạp chất. Chính bằng cách này mà ta thu được đồng, bạc, nhôm, silic và gecmani có độ tinh khiết cao. Phương pháp được gọi là *nóng chảy vùng* (*tư liệu* 26) được sử dụng để làm sạch silic dùng cho kĩ thuật điện tử.



Tư liệu 25. *Các sự rắn hoá và nóng chảy liên tiếp trong một sự kết tinh phân đoạn : chất rắn giàu lên ở B_2 (quãng M'_1, M'_2, M'_3...) và chất lỏng giàu lên ở B_1 (quãng M_1, N_1, N_2, N_3, ...).*

4.2. Kết tinh lại

Ta xét hỗn hợp bậc hai $B - S$ cho một giản đồ có một điểm eutecti E. Giả sử M_0 là điểm biểu diễn của hỗn hợp đầu (*tư liệu* 27); ở M_0 hệ là hoàn toàn lỏng.

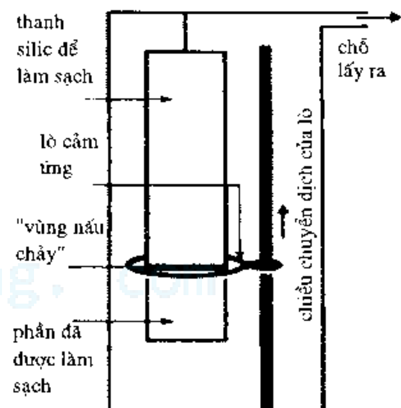
Làm nguội hỗn hợp này. Ở M_1 xuất hiện các tinh thể đầu tiên mà thành phần của nó được đọc ở M'_1. Các tinh thể này là của cấu tử B nguyên chất; bằng việc làm nguội tới M_3 (với $T_{M_3} > T_E$), ta thu được cấu tử B nguyên chất.

Trong thực tế, kĩ thuật này được sử dụng để làm sạch một chất hữu cơ. Giả sử một cấu tử B, bị bẩn bởi một tạp chất B'. Ta chọn một dung môi S trong đó B trộn lẫn được ở trạng thái lỏng và không (hoặc rất ít) trộn lẫn ở trạng thái rắn, giản đồ bậc hai $B - S$ có một điểm eutecti.

Hai trường hợp có thể xảy ra đối với B' :

- hoặc B' tan rất tốt trong dung môi S và ở lại đó trong khi B kết tinh ;
- hoặc B' không trộn lẫn được ở tất cả các pha trong dung môi S. Hỗn hợp $B - B'$ được đưa vào dung môi S nóng, hệ được lọc nóng, và thu lấy nước lọc chứa S và B; khi được làm nguội chậm nước lọc này sẽ cho các tinh thể B nguyên chất.

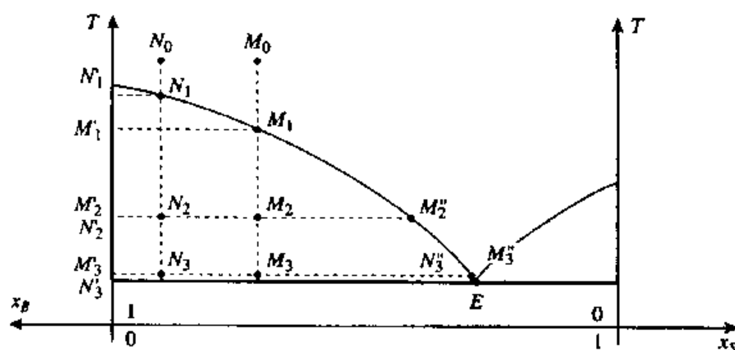
Có thể quan sát điều này ở *tư liệu* 27, bằng cách áp dụng định lí các momen, khối lượng B thu được sẽ càng lớn khi lượng dung môi sử dụng càng ít.



Tư liệu 26. *Làm sạch silic bằng nóng chảy vùng : một lò cảm ứng gây ra sự nóng chảy cục bộ của thanh silic; pha lỏng giàu chất bẩn hơn pha rắn trong trường hợp mà chất bẩn dễ nóng chảy hơn silic. Lò chuyển dịch từ từ kéo theo vùng nấu chảy có chứa chất bẩn. Đầu mút phía trên của thanh silic bị thải ở cuối chu trình.*

4.3. Hạ thấp điểm nóng chảy

Ở *mục* 3.1.2., ta nhận thấy rằng, với bất kì hỗn hợp bậc hai nào, nhiệt độ nóng chảy của một hỗn hợp các chất rắn không trộn lẫn cho một giản đồ với một điểm eutecti không có hợp chất xác định, bao giờ cũng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các chất nguyên chất ở cùng áp suất.



Tư liệu 27. *Sự kết tinh lại của một hỗn hợp bậc hai khi giản đồ có điểm eutecti; các tinh thể tạo thành ở M_1 là của B nguyên chất. Giản đồ này chỉ ra rằng lượng chất rắn B thu được càng nhiều khi nhiệt độ cuối càng thấp (nhưng vẫn phải cao hơn T_E) và lượng dung môi sử dụng càng ít :*

- *Ở* M_2 : $\dfrac{n_B(r)_{M_2}}{n_2(l)_{M_2}} = \dfrac{M_2M''_2}{M_2M'_2}$; *ở* M_3 : $\dfrac{n_B(r)_{M_3}}{n_3(l)_{M_3}} = \dfrac{M_3M''_3}{M_3M'_3}$;

vì $n_2(l)_{M_2} = n_3(l)_{M_3}$: $n_B(r)_{M_3} > n_B(r)_{M_2}$

- *Ở* N_3 : $\dfrac{n_B(r)_{N_3}}{n_3(l)_{N_3}} = \dfrac{N_3N''_3}{N_3N'_3}$;

vì $n_3(l)_{N_3} < n_3(l)_{M_3}$: $n_B(r)_{N_3} > n_B(r)_{M_3}$

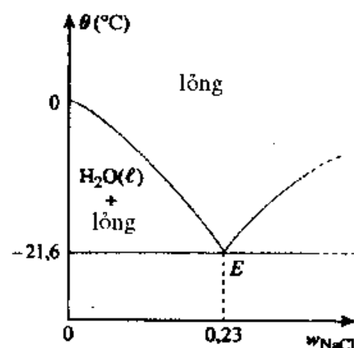
- Các phần trích của các giản đồ bậc hai của các hệ : nước - natri clorua (*tư liệu* 28) hay nước - glicol (hay etan - 1, 2 - diol) (*tư liệu* 29) biện minh cho :

– việc dùng hệ thứ nhất để dễ dàng tạo ra một hỗn hợp làm lạnh hay để làm mất váng băng trên các con đường ;

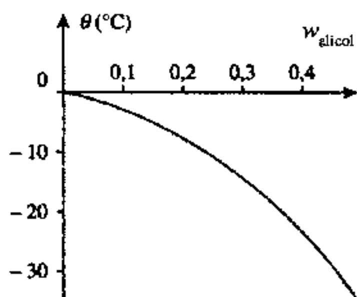
– việc dùng hệ thứ hai làm chất lưu chống đông trong các bộ tản nhiệt của xe cộ, chẳng hạn.

- Việc thêm *criolit* Na_3AlF_6 vào nhôm oxit Al_2O_3 khi luyện nhôm, hay *chất trợ dung* trong luyện sắt, để hạ nhiệt độ nóng chảy của các hỗn hợp, được giải thích nhờ vào các giản đồ như vậy.

Khía cạnh định lượng của sự giảm nhiệt độ quan sát được trong trường hợp các dung dịch lí tưởng là đối tượng của *bài tập* 13.



Tư liệu 28. *Tách một phần giản đồ bậc hai nước – natri clorua.*



Tư liệu 29. *Tách một phần giản đồ bậc hai nước – glicol (hay etan – 1,2 – diol :* $CH_2OH - CH_2OH$ *).*

► **Luyện tập : Bài tập 13.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ BIẾN ĐỘ

Với hệ bậc hai cấu thành bởi B_1 và B_2 không phản ứng với nhau, $v = 2 + \alpha - \varphi$; trong trường hợp cân bằng rắn - lỏng, áp suất không phải là yếu tố cân bằng và $v = 3 - \varphi$.

■ GIẢN ĐỒ BẬC HAI RẮN - LỎNG

- *Đường lỏng* là tập hợp nhiệt độ bắt đầu hóa rắn của các hỗn hợp lỏng khi làm nguội; đó cũng là tập hợp nhiệt độ kết thúc nóng chảy của các hỗn hợp rắn tương ứng.
- *Đường rắn* là tập hợp nhiệt độ kết thúc sự hóa rắn của các hỗn hợp lỏng khi làm nguội ; đó cũng là nơi nhiệt độ nóng chảy của các hỗn hợp rắn tương ứng.

Trong một hỗn hợp hai pha, các thành phần của các pha lỏng và rắn ở cân bằng được cho một cách tương ứng bởi các hoành độ của các điểm giao nhau của đường đẳng nhiệt nằm ngang với các đường lỏng và đường rắn.

■ LƯỢNG VẬT CHẤT HAY KHỐI LƯỢNG LÚC CÂN BẰNG

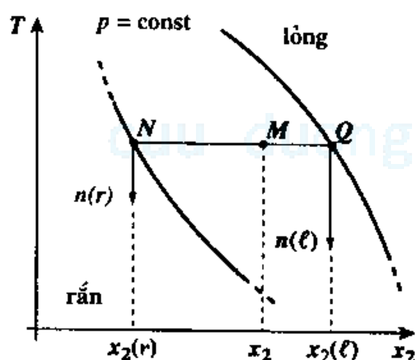
Các số mol *n(l)* và *n(r)* hay khối lượng *m(l)* và *m(r)* của chất rắn và chất lỏng ở cân bằng được xác định từ các giản đồ bậc hai khi sử dụng định lí mômen hoá học. Với các số mol *n(l)* và *n(r)* (*xem tư liệu* 1):

$NM.n(r) = MQ.n(l)$, tức là $\dfrac{n(r)}{n(l)} = \dfrac{MQ}{NM} = \dfrac{(x_2(l) - x_2)}{(x_2 - x_2(r))}$; từ đó $n(l) = \dfrac{NM}{NQ}.n$ và $n(r) = \dfrac{MQ}{NQ}.n$

Đối với các khối lượng *m(l)* và *m(r)* (xem *tư liệu* 2) :

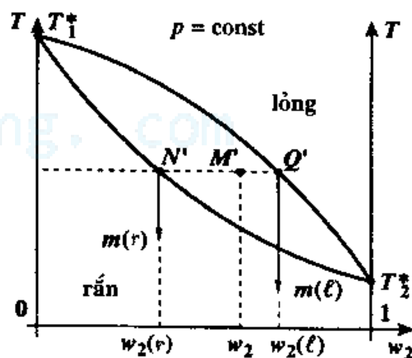
$N'M'.m(r) = M'Q'.m(l)$, tức là $\dfrac{m(r)}{m(l)} = \dfrac{M'Q'}{N'M'} = \dfrac{(w_2(l) - w_2)}{(w_2 - w_2(r))}$;

từ đó $m(l) = \dfrac{N'M'}{N'Q'}.m$ và $m(r) = \dfrac{M'Q'}{N'Q'}.m$



← Tư liệu 1

Tư liệu 2 ►



■ HỖN HỢP EUTECTI; HỢP CHẤT XÁC ĐỊNH

- *Hỗn hợp eutecti* là một hỗn hợp của hai cấu tử, trộn lẫn ở trạng thái lỏng và không trộn lẫn ở trạng thái rắn theo những tỉ lệ mà sự thay đổi pha của nó được thực hiện ở nhiệt độ không đổi, khi đó hệ là ba pha.
- Trong một số trường hợp, hai cấu tử *A* và *B*, không trộn lẫn được ở trạng thái rắn, có thể phản ứng để cho một hợp chất có công thức $A_mB_n.A_mB_n$ được gọi là *hợp chất xác định* và xử sự như một chất nguyên chất; đặc biệt là sự nóng chảy đẳng áp của nó thực hiện ở nhiệt độ không đổi.

BÀI TẬP

Áp dụng trực tiếp giáo trình

1 Các định nghĩa

Định nghĩa một cách đơn giản :

a) đơn chất; b) hợp chất ; c) chất nguyên chất ; d) hỗn hợp ; e) hợp chất xác định ; f) hỗn hợp eutecti.

2 Giản đồ bậc hai đồng - niken

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ đồng - niken được cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu thị bằng phần khối lượng w.

1) Xác định nhiệt độ nóng chảy của hai kim loại này.

2) Chỉ ra hai đường cong, ba miền mà chúng xác định và biến độ của hệ từng miền.

3) Một hỗn hợp lỏng đồng và niken bắt đầu hóa rắn ở $1200^{o}C$. Từ đó suy ra :

a) thành phần của hỗn hợp và thành phần của tinh thể đầu tiên xuất hiện;

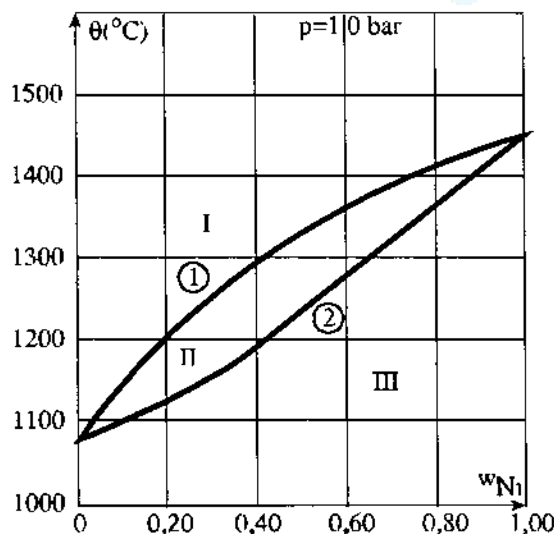
b) thành phần của giọt cuối cùng biến đi.

4) Một hỗn hợp lỏng đồng và niken có phần mol của đồng là $x_{Cu}(l) = 0,40$. Xác định :

a) thành phần của hỗn hợp theo thành phần khối lượng;

b) nhiệt độ bắt đầu hoá rắn của hỗn hợp;

c) thành phần theo phần khối lượng của giọt cuối cùng biến mất và nhiệt độ hoá rắn kết thúc.



3 Giản đồ bậc hai thiếc - bitmut

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ thiếc - bitmut được cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu thị bằng phần mol *x*.

1) Một hỗn hợp lỏng thiếc - bitmut, kí hiệu là **1**, có phần mol bitmut $x_{Bi}(l) = 0,30$. Xác định :

a) nhiệt độ bắt đầu hóa rắn và nhiệt độ kết thúc hóa rắn ;

b) thành phần của tinh thể đầu tiên xuất hiện ;

c) thành phần của giọt cuối cùng biến mất.

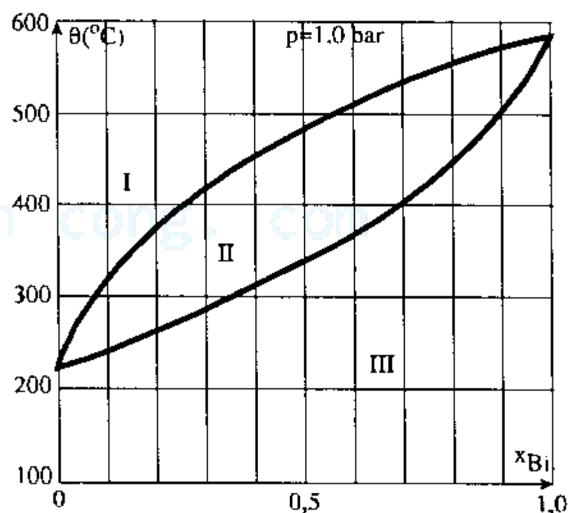
2) Một hỗn hợp lỏng thiếc - bitmut, kí hiệu là **2**, có phần khối lượng thiếc $w_{Sn}(l) = 0,45$. Xác định:

a) thành phần của hỗn hợp theo phân số mol ;

b) nhiệt độ bắt đầu và kết thúc sự hoá rắn của hỗn hợp ;

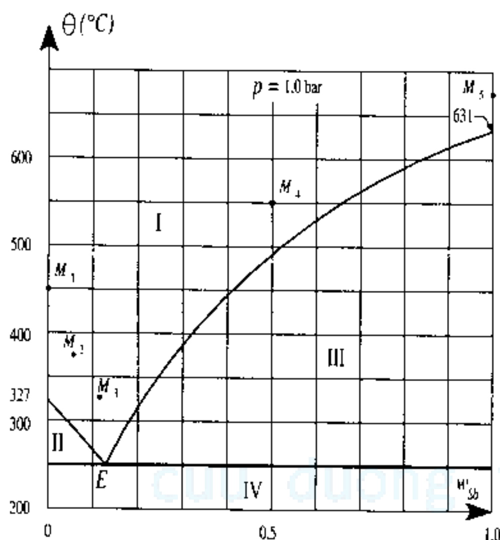
c) thành phần theo mol của giọt cuối cùng biến đi.

3) Vẽ dạng của các đường cong làm nguội đối với các hỗn hợp **1** và **2**.



4 Giản đồ bậc hai chì - antimon

Một cách gần đúng, ta có thể coi chì và antimon không trộn lẫn ở trạng thái rắn; giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng đơn giản hoá của hệ chì - antimon được cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu thị bằng phần khối lượng *w*.



1) Gọi tên điểm E và xác định các toạ độ của nó; nhắc lại các đặc tính của hỗn hợp có thành phần w_E.

2) Xác định bản chất của các pha có mặt trong các miền I, II, III và IV.

3) Vẽ dạng của các đường cong làm nguội của các hệ biểu thị bởi các điểm từ M_1 đến M_5 và xác định rõ các nhiệt độ thay đổi độ dốc và bản chất của các pha có mặt trong từng giai đoạn của quá trình.

4) Ta điều chế hỗn hợp chứa 12,0g antimon và 8,0g chì; hỗn hợp này được nấu chảy, đồng thể hoá rồi làm nguội dần dần. Xác định :

a) phần khối lượng w_{Sb} của hỗn hợp này;

b) nhiệt độ bắt đầu hoá rắn của hỗn hợp;

c) khối lượng và thành phần của các pha nằm cân bằng ở $400°C$.

5) Ta cho thêm đẳng nhiệt antimon vào một khối $m = 60,0$g hỗn hợp, được biểu thị bởi điểm M_4 :

a) Xác định thành phần của chất lỏng khi xuất hiện tinh thể đầu tiên;

b) Xác định khối lượng antimon phải thêm vào để quan sát được sự kết tinh bắt đầu.

5 Giản đồ bậc hai canxi - magie

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng đơn giản hoá của hệ canxi - magie được cho ở tư liệu sau đây, thành phần được biểu thị bằng phần khối lượng w :

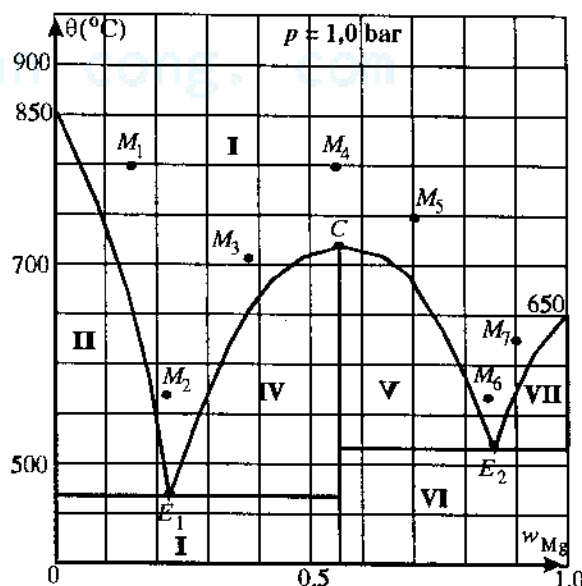
1) Xác định tọa độ của điểm C ; từ đó suy ra công thức của hợp chất xác định tương ứng với các hệ số nhỏ nhất có thể có được. Tính biến độ ở C.

2) Xác định bản chất của các pha có mặt trong các miền khác nhau.

3) Vẽ các đường biểu diễn sự làm nguội của các hệ được biểu thị bởi các điểm từ M_1 đến M_7 và xác định các nhiệt độ thay đổi độ dốc.

4) Một khối lượng $m = 100$g của một hỗn hợp lỏng canxi và magie có thành phần khối lượng $w_{Mg} = 0,70$ được làm nguội từ từ. Xác định tính chất, khối lượng và thành phần của các pha có mặt :

a) ở $600°C$; b) ở $400°C$.



6 Giản đồ bậc hai axit fomic - fomamit

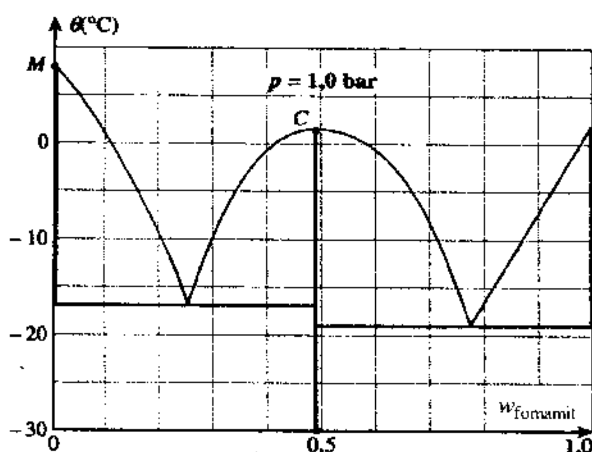
Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ axit *fomic* $HCOOH$ – *fomamit* $HCONH_2$ được cho ở tư liệu sau đây, thành phần được biểu diễn bằng phần khối lượng w.

1) Xác định tọa độ của điểm C ; từ đó suy ra công thức của hợp chất xác định tương ứng với các hệ số nhỏ nhất có thể có được.

2) Xác định bản chất các tinh thể đầu tiên tạo thành khi làm nguội các hỗn hợp lỏng axit fomic và fomamit với phần khối lượng của fomamit bằng 0,20; 0,40 và 0,85.

3) Một khối lượng $m = 20,0$g của một hỗn hợp lỏng axit fomic và fomamit, có phần khối lượng bằng 0,65, được làm nguội từ từ. Xác định bản chất, khối lượng và thành phần của các pha có mặt :

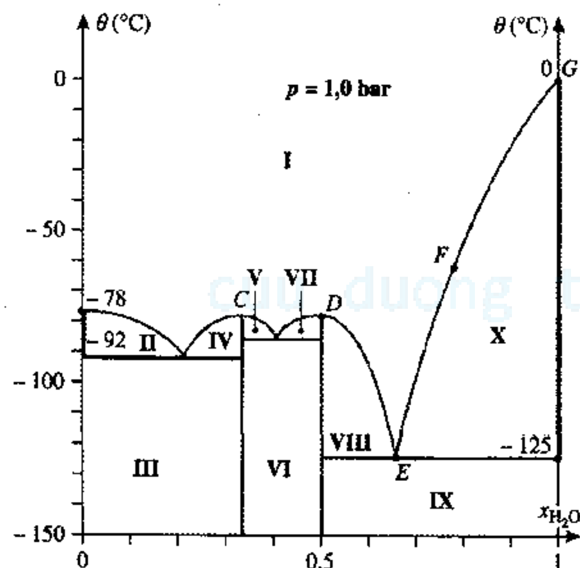
a) ở $-10°C$; b) ở $-25°C$.



4) Fomamit được điều chế từ axit fomic có chứa axit này như một tạp chất ; fomamit không nguyên chất kết thúc nóng chảy ở $-50^{o}C$.
Từ đó suy ra tỉ lệ phần trăm khối lượng axit fomic.

7 * Giản đồ bậc hai amoniac - nước

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ amoniac NH_3 - nước H_2O được cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu thị bằng phân số mol *x*.



1) Xác định công thức của các hợp chất kí hiệu là H_2O, nNH_3 và được xác định vị trí bởi H_C và H_D.

2) Chỉ rõ bản chất của các pha có mặt trong các vùng từ I đến X.

3) Tính biến độ và giải thích giá trị tìm được ở các điểm *D*, *E*, *F* và *G*.

4) Một khối lượng m = 1kg của dung dịch nước và amoniac có phần mol của nước bằng 0,80 và được đưa vào trong buồng kín được giữ ở nhiệt độ $-196^{o}C$.
a) Vẽ đường cong làm nguội tương ứng bằng cách xác định các nhiệt độ thay đổi độ dốc.
b) Xác định bản chất và khối lượng của từng chất rắn có mặt ở $-196^{o}C$.

Vận dụng vốn kiến thức

8 * Giản đồ naphtalen-α-naphtol

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ naphtalen (kí hiệu là N)-α-naphtol (kí hiệu là *A*) có một điểm eutecti ở nhiệt độ $61^{o}C$.
1) Lập giản đồ này với sự trợ giúp của các số liệu được cho ở dưới, thành phần cho bằng phần mol *x*.
2) Chỉ ra các pha có mặt ở từng miền của biểu đồ.
3) Một hỗn hợp chứa 40,0g α-naphtol và 10,0g naphtalen được làm nguội từ $100^{o}C$.
a) Xác định nhiệt độ bắt đầu kết tinh của hỗn hợp này.
b) Vẽ dạng của đường cong làm nguội của hỗn hợp này.
c) Tính khối lượng của từng pha, cũng như khối lượng có thể có của naphtalen và của α-naphtol trong từng pha :

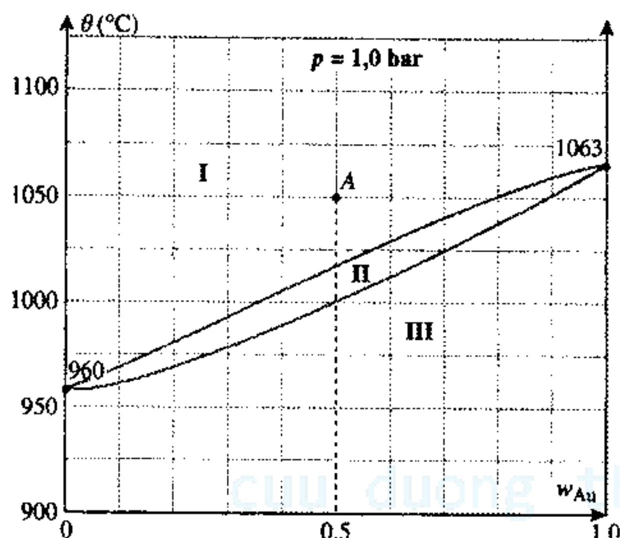
- khi mà hỗn hợp được làm nguội là $75^{o}C$;
- khi mà hỗn hợp được làm nguội là $50^{o}C$.

x_N	0,00	0,25	0,50	0,60	0,75	1,00
nhiệt độ bắt đầu kết tinh (^{o}C)	96	86	68	61	71	80

Số liệu : M (α-naphtol) = 144g.mol^{-1} ;
M(naphtalen) = 128g.mol^{-1}.

9 * Giản đồ bạc - vàng

Giản đồ bậc hai thành phần đẳng áp rắn - lỏng của hệ vàng - bạc được cho ở tư liệu sau đây, thành phần được biểu thị bằng phần khối lượng *w*.
1) Vàng và bạc đều kết tinh theo hệ lập phương tâm diện. Khối lượng riêng của bạc là 10,5g.cm^{-3} và của vàng là 19,3g.cm^{-3}. Xác định các bán kính kim loại của vàng và của bạc ; kết luận về bản chất của hệ bậc hai vàng - bạc.



2) Ta xét một khối lượng $m = 50{,}0$g của hỗn hợp được biểu thị bởi điểm A :

a) Xác định nhiệt độ bắt đầu hóa rắn của hỗn hợp này.

b) Hỗn hợp này được làm nguội ở $1010\,^{\circ}C$; xác định khối lượng và thành phần của các pha lỏng và rắn ở cân bằng.

3) Một hợp kim vàng - bạc bắt đầu nóng chảy ở $1050\,^{\circ}C$; xác định thành phần của nó :

a) theo phần khối lượng ;

b) theo phần mol.

c) xác định khối lượng riêng khi thừa nhận là giá trị của cạnh a' của mạng hợp kim được cho bởi *định luật Vegard* :

$$a' = x_{Au}.a_{Au} + x_{Ag}.a_{Ag}$$

10 * Giản đồ bậc hai axit nitric - nước

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng của hệ axit nitric - nước được cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu diễn bằng phần khối lượng w.

1) Xác định công thức của các hiđrat kí hiệu là HNO_3, nH_2O.

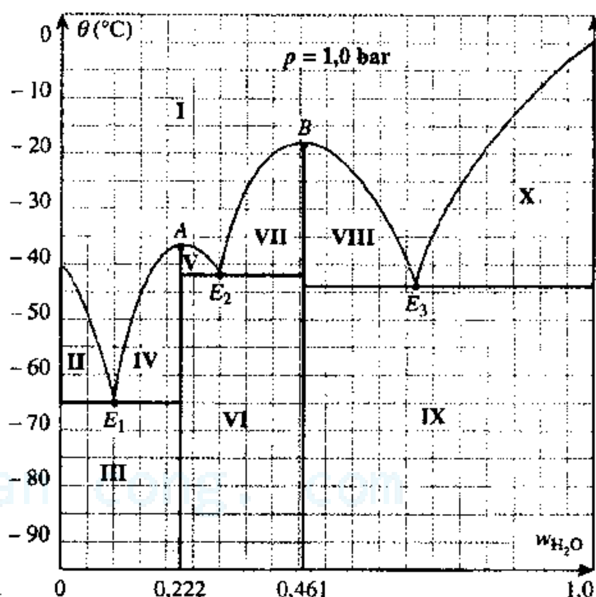
2) Chỉ ra bản chất của các pha có mặt trong các miền đánh số từ I đến X.

3) Làm nguội một lít dung dịch nước có nồng độ axit nitric bằng 8,44 mol.l^{-1} và khối lượng riêng bằng 1,266 g.cm^{-3}.

a) Mô tả các hiện tượng quan sát thấy trong quá trình làm nguội.

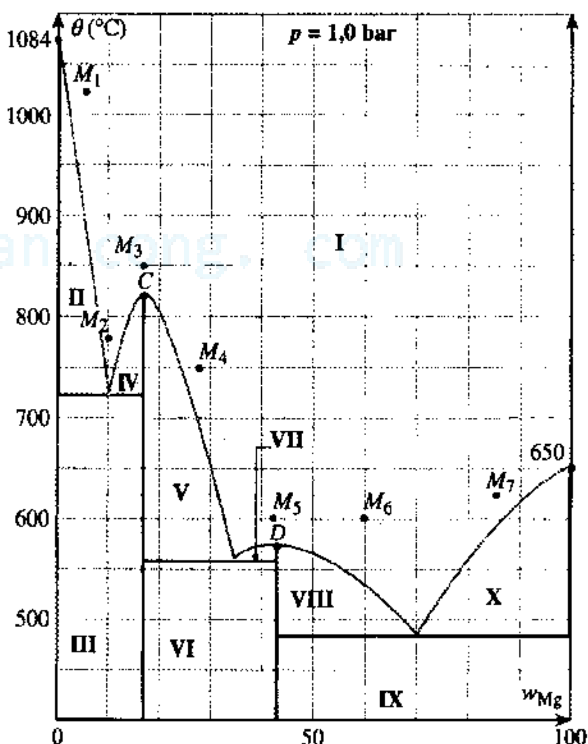
b) Vẽ đường cong làm nguội của hỗn hợp này và chỉ ra các nhiệt độ thay đổi độ dốc và các cấu tử ở cân bằng thay đổi theo nhiệt độ.

c) Xác định khối lượng và thành phần của từng pha ở cân bằng ở $-35\,^{\circ}C$ và ở $-80\,^{\circ}C$.



11 * Hợp kim đồng - magie

Giản đồ bậc hai đẳng áp rắn - lỏng đơn giản hóa của hệ đồng - magie cho ở tư liệu dưới đây, thành phần được biểu diễn bằng phần khối lượng w.



1) Xác định tọa độ của các điểm C và D ; từ đó suy ra các công thức của các hợp chất xác định tương ứng biết rằng các hệ số có thể là bé nhất.

2) Chỉ ra bản chất các pha có mặt trong các miền từ I đến X.

3) Ta nghiên cứu sự làm nguội các hệ được biểu thị bởi các điểm từ M_1 đến M_7 bằng việc phân tích hàm lượng của các ống nghiệm chứa các hỗn hợp này và bằng cách khảo sát dưới kính hiển vi các mặt cắt. Ta thừa nhận là mọi pha rắn là đặc hơn chất lỏng ở cân bằng. Biểu diễn cho mỗi ống nghiệm này hai mặt cắt, một của phần đáy ống nghiệm, một của phần ở trên tại $\theta = 450\,^{\circ}C$.

4) Ta muốn có một hỗn hợp đồng - magie vẫn giữ là chất rắn tới $700\,^{\circ}C$; chỉ ra tỉ lệ phần trăm tối đa magie mà hỗn hợp có thể chứa.

12 * Hợp kim cađimi - chì

Các đường cong làm nguội hỗn hợp cađimi - chì có các điểm thay đổi độ dốc với các đường nằm ngang khả dĩ ở các nhiệt độ $\theta_1(^{\circ}C)$ và $\theta_2(^{\circ}C)$ sau đây, thành phần của các hệ được cho với phần khối lượng chì w_{Pb} và áp suất được duy trì bằng 1,0bar :

w_{Pb}	0,0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
$\theta_1(^{\circ}C)$	321	302	292	285	280	277
$\theta_2(^{\circ}C)$	321	250	250	250	250	250

w_{Pb}	0,60	0,70	0,80	0,90	1,0
$\theta_1(^{\circ}C)$	272	267	255	272	327
$\theta_2(^{\circ}C)$	250	250	250	250	327

1) Vẽ giản đồ bậc hai đẳng áp cađimi - chì khi thừa nhận là hai kim loại này không trộn lẫn ở trạng thái rắn.

2) Xác định tọa độ của điểm eutecti.

3) Ta làm nguội một khối lượng $m = 1{,}00$ kg của một hỗn hợp lỏng cađimi - chì đẳng mol đối với mỗi kim loại.

a) Tính thành phần của hỗn hợp đầu bằng phần khối lượng.

b) Xác định nhiệt độ bắt đầu hóa rắn và tính chất của chất rắn xuất hiện đầu tiên.

c) Xác định khối lượng của kim loại có thể kết tinh mà kim loại kia chưa kết tinh.

4) Ta cho thêm đẳng nhiệt, cađimi vào một khối lượng $m = 100{,}0$g của một hỗn hợp được biểu thị bằng điểm M có tọa độ $w_{Pb} = 0{,}40$ và $\theta = 295\,^{\circ}C$.

a) Xác định thành phần chất lỏng khi xuất hiện tinh thể đầu tiên.

b) Xác định khối lượng cađimi cần phải cho thêm nữa để quan sát được sự bắt đầu kết tinh.

13 ** Định luật Raoult về sự hóa rắn

Ta xét một hỗn hợp được hợp thành bởi dung môi Σ và chất tan B. Dung môi hoạt động như một cấu tử của một hỗn hợp lí tưởng ; chất tan và dung môi là không thể trộn lẫn ở trạng thái rắn.

1) Nhắc lại biểu thức của biến thiên hóa thế chuẩn của chất nguyên chất Σ, $\mu^{\circ}(\Sigma)(T)$, thay đổi theo nhiệt độ. Vẽ dạng của đồ thị $\mu^{\circ}(\Sigma)(T) = f(T)$ đối với một chất nguyên chất.

2) Nhắc lại biểu thức hóa thế của cấu tử Σ ở pha lỏng thay đổi theo nhiệt độ và phần mol $x(l)(\Sigma)$; từ đó suy ra rằng nhiệt độ bắt đầu rắn hóa T'_r của dung dịch dưới áp suất 1,0 bar, là thấp hơn nhiệt độ bắt đầu hóa rắn T_r của chất nguyên chất Σ ở cùng một áp suất.

3) Khi bắt đầu sự hóa rắn của hỗn hợp ở nhiệt độ T'_r, Σ nằm cân bằng dưới hai pha, thiết lập hệ thức :

$$\frac{\Delta_{nc}G^{\circ}(T'_r)}{T'_r} = R.\ln x_{\Sigma}(l)$$

Áp dụng hệ thức Gibbs - Helmholtz và chứng minh rằng :

$$-\frac{\Delta_{nc}H^{o}(T'_r)}{{T'_r}^2} = \frac{d(R.\ln x_{\Sigma}(l))}{dT}$$

Thừa nhận là trong khi entanpi chuẩn nóng chảy của Σ không phụ thuộc vào nhiệt độ, thiết lập hệ thức sau đây, một trong các dạng của định luật Raoult về sự nóng chảy :

$$\ln x_{\Sigma}(l) = -\frac{\Delta_{nc}H^{\circ}(T_r)}{R}.\left(\frac{1}{T'_r} - \frac{1}{T_r}\right)$$

4) Axit axetic CH_3COOH nguyên chất kết tinh ở $16{,}6\,^{\circ}C$; entanpi chuẩn nóng chảy là

$$\Delta_{nc}H^{\circ} = 11{,}7\text{kJ.mol}^{-1}.$$

Axit axetic và urê $(NH_2)_2CO$ là không trộn lẫn được ở trạng thái rắn. Trong 90,0g axit axetic có lẫn 9g urê, xác định nhiệt độ bắt đầu hóa rắn của hỗn hợp này.

7 CÁC GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

MỤC TIÊU

■ Biết nhận ra các phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô.

■ Biết thiết lập, từ các số liệu nhiệt động, phương trình Ellingham mô tả hiệu ứng nhiệt theo đường khô của một cặp oxi hóa - khử oxit / đơn chất.

■ Dùng phương trình này để xác định ngưỡng ăn mòn một kim loại bởi oxi.

■ Biết sử dụng giản đồ Ellingham để so sánh giữa các cặp oxi hóa - khử của oxit đơn chất với nhau và từ đó suy ra các điều kiện khử một oxit bằng một đơn chất (kim loại, phi kim) hay một oxit khác theo đường khô.

■ Biết xây dựng và giải thích giản đồ Ellingham đối với các clorua, các sunfua...

■ Xác định các điều kiện nhiệt động và động học khi sử dụng các chất khử công nghiệp chủ yếu.

HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

■ Các khái niệm chất oxi hóa và chất khử *(xem năm thứ nhất).*

■ Các đại lượng chuẩn của phản ứng: $\Delta_{pu}H^o$, $\Delta_{pu}S^o$, $\Delta_{pu}C_p^o$, $\Delta_{pu}G^o$ *(xem chương 2).*

■ Entanpi tự do (*xem chương* 1) và ái lực hóa học của một phản ứng (*xem chương* 3).

■ Sự chuyển dịch cân bằng (*xem chương 4*).

Mở đầu

*Các kim loại, trừ các kim loại quý (*Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Hg, ...*), rất ít gặp trong tự nhiên ở trạng thái đơn chất (*kim loại tự nhiên*). Các quặng của chúng là những dạng hợp chất bị oxi hóa (các oxit, các halogenua, cacbonat, photphat, sunfua, sunfat, nitrat...).*

Một số nguyên tố hóa học còn xuất hiện cả dưới các dạng anion : nhôm trong boxit, silic trong các silicat chẳng hạn.

Việc điều chế các kim loại là khá phức tạp đối với các phương pháp công nghiệp hiện tại, phải dùng nhiều giai đoạn, thường là tốn kém vì tiêu thụ nhiều năng lượng. Với các cacbonat và các sunfua, giai đoạn đầu tiên là thu các oxit tương ứng, bằng cách nung các cacbonat ở nhiệt độ không cao lắm để giải phóng cacbon đioxit (hay **nung** *các sunfua trong không khí để giải phóng lưu huỳnh đioxit).*

Việc luyện kim loại thường được thực hiện bằng cách khử oxit, do đó cần phải hiểu rõ cân bằng tạo thành các oxit khác nhau *nhằm xác lập các điều kiện nhiệt động chi phối các phản ứng có thể xảy ra với các chất khử khác nhau ; mặt khác quá trình* ăn mòn *các kim loại do sự oxi hóa trong không khí cũng liên quan đến vấn đề này. Các khía cạnh động học của các phản ứng, dù là quan trọng ở nhiệt độ không cao lắm ; nói chung không được tính đến.*

Các hệ quả sẽ được xem xét trên quan điểm công nghiệp, các chất khử thông dụng là C, *cacbon monooxit* CO *và hiđro* H_2.

1 Các phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô

I.1. Oxi và các oxit

I.1.1. Oxi

Trong vỏ của Trái Đất, oxi là nguyên tố chiếm phần nhiều nhất (46,4% về khối lượng), vượt xa silic (27,7%) và nhôm (8,1%) ; nguyên tố oxi có trong các oxit rắn và nước. Nó còn có mặt dưới dạng oxi tự do trên mặt đất (*tư liệu* 1) và ozon trong quyển bình lưu chiếm 23% khối lượng không khí ; oxi được tạo thành chủ yếu do tác động của ánh sáng mặt trời lên hơi nước bắn ra từ các núi lửa hay từ sự quang hợp của cây cối.

Là chất phản ứng cơ bản trong công nghiệp, oxi thường sử dụng là oxi của không khí khi sự có mặt của nitơ không gây cản trở. Trong trường hợp ngược lại, oxi chủ yếu được điều chế ở trạng thái lỏng, bằng cách chưng cất phân đoạn không khí. Sản lượng của Pháp (3,1 triệu tấn năm 1992) tương đương với khoảng 3% sản lượng thế giới. Trong công nghiệp hóa học, oxi chủ yếu được sử dụng trong công nghiệp luyện gang thép (60 m^3 oxi tiêu thụ cho một tấn thép sản phẩm) và trong tổng hợp hữu cơ (metanol, etanal...) hay vô cơ (các oxit, chất nổ...) ; nó cũng được dùng làm chất gây cháy (hàn bằng đèn xì, các tên lửa vũ trụ, lĩnh vực y tế).

khí	công thức	thể tích (bằng %) ((*) tính theo ppm)
nitơ	N_2	78,09
oxi	O_2	20,95
agon	Ar	0,93
cacbon đioxit	CO_2	0,03
neon	Ne	18 (*)
heli	He	5,2 (*)
metan	CH_4	1,1 (*)
kripton	Kr	1,1 (*)
hiđro	H_2	0,50 (*)
nitơ hemioxit	N_2O	0,27 (*)
cacbon monooxit	CO	0,19 (*)
xenon	Xe	0,08 (*)
ozon	O_3	0,01 (*)

Tư liệu 1. *Thành phần trung bình của không khí khô trên mặt đất (1 ppm bằng 10^{-4} %). Lượng hơi nước trung bình là 0,53% đôi khi lên tới 5% ở các bờ biển xích đạo khi có gió.*

I.1.2. Các oxit

Oxit có công thức chung là M_xO_y, là kết quả sự kết hợp oxi với một nguyên tố khác : chỉ có các khí hiếm (He, Ne, Ar) là không cho các hợp chất. Rất nhiều kim loại (kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, Al, Cr, Mn, Fe...) và các phi kim (B, S, P, C, Si) *cháy* trong oxi. Các phản ứng hóa học xảy ra thường phát nhiệt, được gọi là các **phản ứng cháy ,** gắn chặt chẽ với điều kiện động học ; tùy trường hợp mà phản ứng có thể chậm (Al nguội, Fe nung) hay nhanh (xuất hiện một ngọn lửa). Đôi khi chúng rất mãnh liệt, vì thường là tự phát như trường hợp các kim loại kiềm (các đám cháy natri, nỗi ám ảnh của những người vận hành các nhà máy điện nguyên tử). Các kim loại quý (cột **11** của Bảng tuần hoàn), các halogen (cột **17**) và nitơ (trừ sự tạo thành của các oxit NO_x trong tầng quyển khí cao) chỉ phản ứng gián tiếp.

Do tính âm điện rất mạnh của nguyên tố oxi ($\chi(O) = 3,5$), các hợp chất có oxi được đặc trưng bằng sự có mặt ít nhất là về hình thức của ion oxi O^{2-} (s.o = –II), chỉ trừ florua OF_2 (s.o = + II) hay các peroxit như H_2O_2, và các superoxit như KO_2, có các nhóm O_2^{2-} và O_2^-.

Ngoài ra, đặc tính axit hay bazơ của một oxit M_xO_y trong dung dịch nước phụ thuộc nhiều vào :

- hiệu số của độ âm điện $\Delta_\chi = \chi(O) - \chi(M)$ giữa oxi và nguyên tố M được xét : oxit ion có đặc tính bazơ nếu Δ_χ lớn, oxit cộng hóa trị có tính axit nếu Δ_χ là nhỏ ;
- mức oxi hóa (*) của M trong oxit M_xO_y (s.o.(M) = $2\frac{y}{x}$) : sự tăng cường tính axit khi s.o. tăng, do đó cần xác định đúng giá trị của số oxi hóa xuất phát ngay từ tên gọi của oxit được xét (*tư liệu* 2).

(*) Các khái niệm mức oxi hóa và số oxi hóa là hoàn toàn tương đương.

x/y	s.o.	tiền tố	thí dụ	tên thường dùng	tên chính thức
0,5	+I	hemi	Cl_2O	clo hemioxit	clo (I) oxit
1,0	+II	mono	NiO	niken monooxit	niken (II) oxit
1,5	+ III	setqui	Cr_2O_3	crom setquioxit	crom (III) oxit
2,0	+IV	đi	MnO_2	mangan đioxit	mangan (IV) oxit
2,5	+V	-	V_2O_5	đivanađi pentaoxit	vanađi (V) oxit
3,0	+VI	tri	SO_3	lưu huỳnh trioxit	lưu huỳnh (VI) oxit
3,5	+VII	-	Re_2O_7	đireni heptaoxit	reni (VII) oxit
4,0	+VIII	tetra	OsO_4	osimi tetraoxit	osimi (VIII) oxit

Tư liệu 2. *Tên gọi của các oxit M_xO_y trong Hóa học vô cơ.*

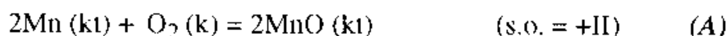
Chú ý : Một vài oxit được đặc trưng bởi sự có mặt đồng thời của cùng một nguyên tố ở hai mức oxi hóa khác nhau. Đó là trường hợp của manhetit Fe_3O_4 *trong đó sắt có các số oxi hóa* +II *và* +III *(một ion* Fe^{2+} *và hai ion* Fe^{3+} *).*

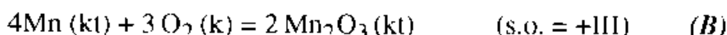
1.2. Các phản ứng và các cặp oxi hóa - khử

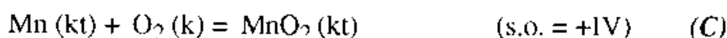
Có rất nhiều phản ứng hóa học dẫn đến sự tạo thành oxit M_xO_y do sự cháy của chất *B* trong khí oxi (*). Theo tính chất của *B*, các phản ứng này phân thành ba loại :

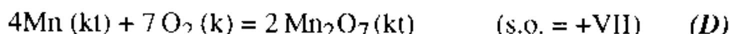
(*) Các phương trình – cân bằng được viết theo khuyến cáo của U.I.C.P.A với các hệ số hợp thức ν_i nguyên nhỏ nhất có thể được.

- *B* là một kim loại, mangan chẳng hạn (s.o. (Mn) = 0) :


$2Mn\ (kt) + O_2\ (k) = 2MnO\ (kt)$ (s.o. = +II) *(A)*


$4Mn\ (kt) + 3\,O_2\ (k) = 2\,Mn_2O_3\ (kt)$ (s.o. = +III) *(B)*


$Mn\ (kt) + O_2\ (k) = MnO_2\ (kt)$ (s.o. = +IV) *(C)*

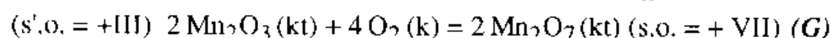

$4Mn\ (kt) + 7\,O_2\ (k) = 2\,Mn_2O_7\ (kt)$ (s.o. = +VII) *(D)*

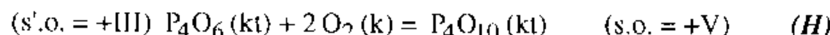
- *B* là một phi kim, photpho chẳng hạn (s.o.(P) = 0) :


$P_4\ (kt) + 3\,O_2\ (k) = P_4O_6\ (kt)$ (s.o. = +III) *(E)*


$P_4\ (kt) + 5\,O_2\ (k) = P_4O_{10}\ (kt)$ (s.o. = +V) *(F)*

- *B* là một oxit thấp $M_{x'}O_{y'}$, mức oxi hóa s'.o.(*M*) = $2\frac{y'}{x'}$ < s.o.(*M*) :

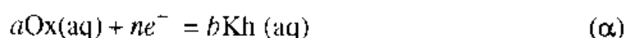

(s'.o. = +III) $2\,Mn_2O_3\ (kt) + 4\,O_2\ (k) = 2\,Mn_2O_7\ (kt)$ (s.o. = + VII) *(G)*


(s'.o. = +III) $P_4O_6\ (kt) + 2\,O_2\ (k) = P_4O_{10}\ (kt)$ (s.o. = +V) *(H)*

(**) Trong tất cả phần tiếp theo của chương này, sẽ không có sự khác biệt nào giữa đặc tính liên kết hóa học của chất B (có s.o. = 0) là kim loại và phi kim.
*Áp dụng thuật ngữ **đơn chất** như nhau cho kim loại và phi kim.*

Trong tất cả các phản ứng từ (*A*) đến (*H*), nguyên tố oxi, đạt tới trạng thái oxi hóa tối thiểu –II, nhận hai electron và như vậy là bị khử. Các electron chỉ có thể lấy từ chất *B*, nghĩa là phải có sự oxi hóa chất này, khi đó số oxi hóa s.o. của một trong các nguyên tố cấu thành *B* tăng (Mn hay P trong các thí dụ trên).

Tương tự với các phản ứng oxi hóa - khử trong dung dịch nước đã xét ở năm thứ nhất :


$$a\mathrm{Ox(aq)} + ne^- = b\mathrm{Kh\ (aq)} \qquad (\alpha)$$

chất ***B*** (**) lúc đó là **dạng khử** của cặp oxi hóa - khử mà oxit M_xO_y là **dạng oxi hóa liên hợp.**

Trong các điều kiện đó, sự kết hợp của một dạng oxi hóa, **chất oxi hóa** $\mathbf{Ox}_i$ ($Ox_i \equiv M_xO_y$), và với một dạng khí, **chất khử** $\mathbf{Kh}_i$ ($Kh_i \equiv M, M_{x'}O_{y'}$) được thể hiện bởi một hệ thức tổng quát :



$$a'Ox_i = b'Kh_i + nO_2(k) \qquad (\beta)$$

trong đó hai thành phần liên hợp của cặp oxi hóa - khử được liên kết qua trung gian là oxi (*). Tùy theo bản chất của B, cặp Ox_i/Kh_i sẽ được kí hiệu là M_xO_y/M hay $M_xO_y/M_{x'}O_{y'}$.

Kiểu phản ứng (β) sẽ được mở rộng khi thay oxi bằng một pha khác, khí hoặc rắn (*xem* §3.3), mang tên là **phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô.**

Đây là sự khái quát hóa đối với các phản ứng rắn - khí (như các thí dụ từ (A) đến (H)) ở trên, cũng như các phản ứng lỏng - khí hoặc khí - khí (*xem* §2.2.1), của khái niệm cặp oxi hóa - khử mà cho tới nay chỉ giới hạn trong phạm vi dung dịch nước. Mọi khái niệm phát triển về các phản ứng oxi hóa - khử trong dung dịch nước đều có thể mở rộng cho phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô.

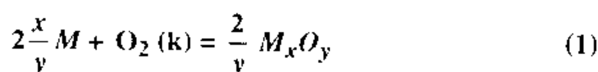
Sự kiện một chất, chẳng hạn mangan trong các phản ứng từ (A) đến (D), có thể có nhiều mức oxi hóa bền, đòi hỏi phải xác định các điều kiện tồn tại của chúng.

Việc nghiên cứu cân bằng hóa học (*xem chương 3 và 4*) đã dạy chúng ta rằng các cân bằng phụ thuộc vừa vào lượng các chất phản ứng, và đặc biệt là lượng oxi, vừa vào các hàm nhiệt động chi phối cân bằng được xem xét.

Việc so sánh trực tiếp từ một hệ này sang một hệ khác, các điều kiện tạo thành của những oxit khác nhau từ các đơn chất tương ứng đòi hỏi phải chọn một trong các thông số sử dụng làm quy chiếu.

Từ đó :

Theo quy ước, phương trình - cân bằng của phản ứng điều chế một oxit có công thức M_xO_y từ một đơn chất M (hay từ một oxit thấp $M_{x'}O_{y'}$) được thiết lập với một mol oxi :



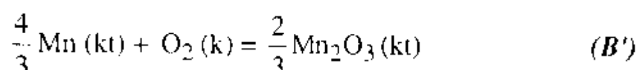
$$2\frac{x}{y}M + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y \qquad (1)$$

Quy ước này đưa đến sự xuất hiện các hệ số hợp thức không phải là số nguyên trong các phương trình - cân bằng.

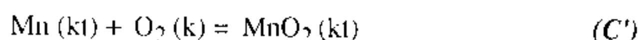
Do vậy các phương trình - cân bằng từ (A) đến (H) được viết lại :



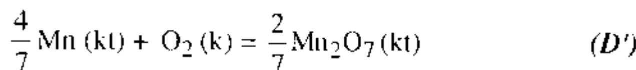
$$2Mn(kt) + O_2(k) = 2MnO(kt) \qquad (A')$$



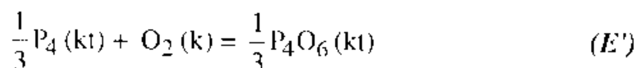
$$\frac{4}{3}Mn(kt) + O_2(k) = \frac{2}{3}Mn_2O_3(kt) \qquad (B')$$



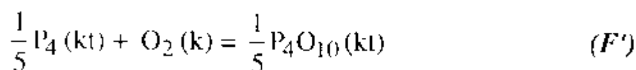
$$Mn(kt) + O_2(k) = MnO_2(kt) \qquad (C')$$



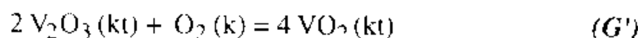
$$\frac{4}{7}Mn(kt) + O_2(k) = \frac{2}{7}Mn_2O_7(kt) \qquad (D')$$



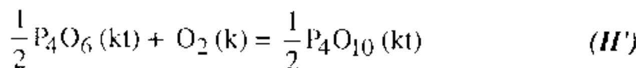
$$\frac{1}{3}P_4(kt) + O_2(k) = \frac{1}{3}P_4O_6(kt) \qquad (E')$$



$$\frac{1}{5}P_4(kt) + O_2(k) = \frac{1}{5}P_4O_{10}(kt) \qquad (F')$$



$$2V_2O_3(kt) + O_2(k) = 4VO_2(kt) \qquad (G')$$



$$\frac{1}{2}P_4O_6(kt) + O_2(k) = \frac{1}{2}P_4O_{10}(kt) \qquad (H')$$

(*) Theo định nghĩa ở năm thứ nhất, phản ứng (β) bao hàm thực tế hai cặp oxi hóa – khử :
- *cặp M_xO_y/M trong đó có biến thiên ΔS.O của số oxi hóa của đơn chất M ;*
- *cặp O_2/M_xO_y có biến thiên ΔS.O của số oxi hóa của oxi.*

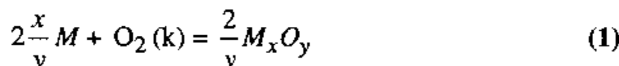
Ta sẽ nghiên cứu riêng cặp M_xO_y/M.

2 Xây dựng các giản đồ Ellingham

2.1. Phép gần đúng Ellingham

Trong mục này, ta xét riêng trường hợp trong đó dạng khử B là một đơn chất (kim loại hoặc phi kim), hay một oxit ở mức oxi hóa thấp.

Các đại lượng nhiệt động chuẩn, đặc trưng sự tạo thành của oxit M_xO_y theo cân bằng :



$$2\frac{x}{y}M + O_2\,(k) = \frac{2}{y}M_xO_y \qquad \textbf{(1)}$$

liên hệ với nhau theo hệ thức **(II.25)** :

$$\Delta_{pu}G_1^o(T) = \Delta_{pu}H_1^o(T) - T.\Delta_{pu}S_1^o(T)$$

với : $$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \sum_i \nu_i.\Delta_{tt}H_i^o(T)$$

và : $$\Delta_{pu}S_1^o(T) = \sum_i \nu_i.S_1^o(T)$$

theo định nghĩa (*xem* **II.31** và **II.18**) trong đó $\Delta_{tt}H_i^o(T)$ và $S_i^o(T)$ tương ứng là **entanpi tạo thành chuẩn** và **entropi tuyệt đối chuẩn** của mọi **chất B_i** (chất phản ứng hoặc sản phẩm) với các hệ số hợp thức ν_i, trong cân bằng được xem xét.

Các bảng số liệu nhiệt động cho ở một nhiệt độ xác định T^o (thông thường $T^o = 298{,}15$K) giá trị của entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o$ và của entropi tuyệt đối chuẩn S^o. Với phản ứng (1), vì $\Delta_{tt}H^o(T^o)$, theo định nghĩa, là không đổi với một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu, đó là trường hợp của oxi, khi đó ta có:

$$\Delta_{tt}H_1^o(T) = \frac{2}{y}\Delta_{tt}H^o_{M_xO_y} - 2\frac{x}{y}\Delta_{tt}H^o_M \qquad \textbf{(VII.1a)}$$

$$\Delta_{pu}S_1^o(T) = \frac{2}{y}S^o_{M_xO_y} - 2\frac{x}{y}S^o_M - S^o_{O_2} \qquad \textbf{(VII.1b)}$$

Nếu M là một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu $\Delta_{tt}H^o_M = 0$ thì biểu thức **(VII.1a)** khi đó rút lại còn chỉ một số hạng gắn với sự tạo thành oxit.

Giá trị của các đại lượng này, ở nhiệt độ T, thường được tính nhờ các hệ thức Kirchoff (*xem* **II.15** và **II.20**) :

$$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \Delta_{pu}H_1^o(T^o) + \int_{T^o}^{T}\Delta_{pu}C^o_{p1}(T').dT'$$

$$\Delta_{pu}S_1^o(T) = \Delta_{pu}S_1^o(T^o) + \int_{T^o}^{T}\frac{\Delta_{pu}C^o_{p1}}{T}(T').dT'$$

trong đó nhiệt dung chuẩn của phản ứng, $\Delta_{pu}C^o_{p1}(T)$, có dạng phương trình **(II.13)** là :

$$\Delta_{pu}C^o_{p1}(T) = \frac{2}{y}C^o_{pM_xO_y} - 2\frac{x}{y}C^o_{pM} - C^o_{pO_2} \qquad \textbf{(VII.2)}$$

Vì ngay cả với những khoảng cách lớn về nhiệt độ giữa T^o và T :

$$\int_{T^o}^{T}\Delta_{pu}C^o_{p1}(T').\,dT \ll \Delta_{pu}H_1^o(T^o) \quad \text{và} \quad \int_{T^o}^{T}\frac{\Delta_{pu}C^o_{p1}(T')}{T'}.\,dT' \ll \Delta_{pu}S_1^o(T^o)$$

Cho nên một giả thuyết đơn giản hóa được gọi là **phép gần đúng Ellingham**, mà nội dung là bỏ qua số hạng tích phân của $\Delta_{pu}C^{o}_{p1}(T)$, và được thể hiện trong thực tế bằng :

$$\Delta_{pu}H^{o}_{1}(T) \approx \Delta_{pu}H^{o}_{1}(T^{o}) \qquad \textbf{(VII.3a)}$$

$$\Delta_{pu}S^{o}_{1}(T) \approx \Delta_{pu}S^{o}_{1}(T^{o}) \qquad \textbf{(VII.3b)}$$

Phép gần đúng Ellingham dẫn đến việc viết lại entanpi tự do của phản ứng dưới dạng :

$$\Delta_{pu}G^{o}_{1}(T) = \Delta_{pu}H^{o}_{1}(T^{o}) - T.\Delta_{pu}S^{o}_{1}(T^{o}) \quad \textbf{(VII.4)}$$

Phép gần đúng này chỉ có giá trị nếu không một cấu tử nào chịu sự chuyển pha (*), vì sự biến đổi này bao giờ cũng kèm theo một biến thiên của entanpi và của entropi.

Trên toàn khoảng nhiệt độ mà ở đó không có một sự chuyển pha nào xảy ra, $\Delta_{pu}G^{o}_{1}(T) = \alpha + \beta.T$ là một hàm tuyến tính của nhiệt độ tuyệt đối với độ dốc β và ngược dấu với biến thiên entropi chuẩn của phản ứng tạo thành oxit. Ngược lại, khi có chuyển pha của *M* (hay của M_xO_y), $\Delta_{pu}S^{o}_{1}$ bị thay đổi (cũng thế đối với $\Delta_{pu}H^{o}_{1}$), điều này kéo theo sự thay đổi độ dốc của $\Delta_{pu}G^{o}_{1}(T)$.

Đối với một cặp oxi hóa - khử M_xO_y / M, tập hợp của các đoạn tạo nên đồ thị $\Delta_{pu}G^{o}(T)$ là giản đồ Ellingham của nó. $\Delta_{pu}G^{o}(T)$ được biểu thị bằng kJ.mol^{-1} oxi, theo định nghĩa điểm quy chiếu một mol oxi.

➤ **Luyện tập : BT 1.**

2.2. Vẽ biểu đồ

2.2.1. Dấu của độ dốc

Ở đây ta xét trong phép gần đúng Ellingham đường cong $\Delta_{pu}G^{o}_{1}(T) = f(T)$ mô tả sự tạo thành oxit M_xO_y từ kim loại *M*, bằng cách giới hạn trong một khoảng nhiệt độ mà ở đó không có thay đổi trạng thái vật lí nào của các chất.

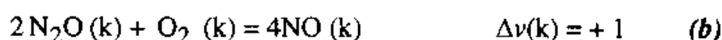
Tùy theo giá trị của Δν(k), là đại lượng đặc trưng cho sự biến đổi số mol chất khí trong quá trình phản ứng (1), ba trường hợp lần lượt phải được khảo sát là :

■ **Trường hợp Δν(k) > 0**

Đó là trường hợp oxi hóa silic thành silic monooxit hay sự oxi hóa đinitơ oxit thành nitơ monooxit :



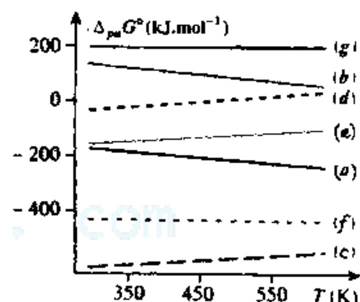
$2Si\ (r) + O_2\ (k) = 2SiO\ (k) \qquad \Delta\nu(k) = +1 \qquad$ ***(a)***



$2N_2O\ (k) + O_2\ (k) = 4NO\ (k) \qquad \Delta\nu(k) = +1 \qquad$ ***(b)***

Các phương trình cân bằng thể hiện sự tăng số mol chất khí trong quá trình phản ứng. Sự hỗn loạn tăng, do đó entropi của phản ứng là dương. **Độ dốc** β của mỗi đường thẳng Ellingham (*a*) và (*b*) tương ứng là **âm** (*tư liệu* 3).

(*) Biểu đồ Clapeyron của chất nguyên chất B mô tả các biến đổi vật lí theo hàm áp suất p và nhiệt độ T.
Nếu p^{o} = 1 bar và T = 298K, B ở trạng thái rắn, dưới ảnh hưởng của sự tăng nhiệt độ, nó chuyển sang trước hết là trạng thái lỏng (nóng chảy ở nhiệt độ $T_{nc}(B)$) sau đó đến trạng thái hơi ở nhiệt độ $T_h(B)$, rất hiếm thấy sự thăng hoa.
Trong một số trường hợp, sự nóng chảy đến trước khi chuyển sang trạng thái rắn, ở nhiệt độ $T_{ch}(B) < T_{nc}(B)$, với sự thay đổi dạng thù hình sang một dạng khác (thí dụ : các cấu trúc graphit và kim cương của cacbon, các mạng lập phương I và F của sắt).
Tất cả các phản ứng này là thu nhiệt và khi T tăng, entanpi và entropi của phản ứng là dương, kí hiệu lần lượt là $\Delta_{nc}X^{o}(T_{nc})$, $\Delta_{h}X^{o}(T_{h})$, $\Delta_{th}X(T_{th})$ và $\Delta_{ch}X^{o}(T_{ch})$ với $X^{o} \equiv H^{o}$ hay S^{o}.

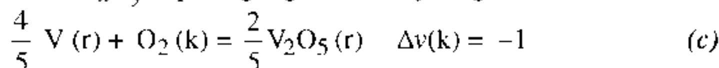


Tư liệu 3. *Ảnh hưởng của sự biến thiên Δν (k) của số mol khí đối với entanpi tự do tạo thành của một oxit M_xO_y trong phép gần đúng Ellingham. Không có một sự thay đổi pha nào xảy ra, trong khoảng nhiệt độ được xét, đối với hai số hạng của các cặp được biểu diễn ở đây. Các đường đặc trưng lần lượt cho các cặp* Ox_i / Kh_i : ***(a)*** SiO/Si; ***(b)*** NO/N_2O; ***(c)*** V_2O_5/V; ***(d)*** HgO/Hg ***(e)*** ClO_2/Cl_2O; ***(f)*** SO_2/S; ***(g)*** NO/N_2.

■ **Trường hợp $\Delta\nu$ (k) < 0**

Đó là trường hợp thường xảy ra nhiều nhất, vì nó xuất hiện :

- khi M và M_xO_y ở pha ngưng tụ (rắn hay lỏng) :

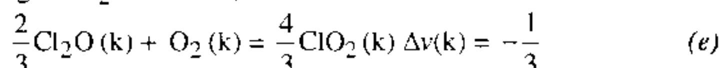


$$\frac{4}{5}\ V\,(r) + O_2\,(k) = \frac{2}{5}V_2O_5\,(r) \qquad \Delta\nu(k) = -1 \qquad (c)$$



$$2Hg\,(l) + O_2\,(k) = 2HgO\,(r) \qquad \Delta\nu\,(k) = -1 \qquad (d)$$

- khi ngoài O_2 còn có một số cấu tử là khí :

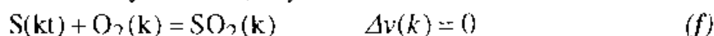


$$\frac{2}{3}Cl_2O\,(k) + O_2\,(k) = \frac{4}{3}ClO_2\,(k)\ \Delta\nu(k) = -\frac{1}{3} \qquad (e)$$

Ba phương trình - cân bằng này thể hiện sự giảm số mol khí trong quá trình phản ứng. Lần này, độ hỗn loạn giảm khi phản ứng tiến triển, ở T và p không đổi ; do đó entropi của phản ứng là âm. **Độ dốc** β của mỗi đường thẳng Ellingham *(c), (d), (e)* tương ứng là **dương.**

■ **Trường hợp $\Delta\nu$(k) = 0**

Các thí dụ đặc trưng của trường hợp này tương ứng với sự oxi hoá lưu huỳnh thành lưu huỳnh đioxit, hay nitơ thành nitơ monooxit :



$$S(kt) + O_2(k) = SO_2(k) \qquad \Delta\nu(k) = 0 \qquad (f)$$



$$N_2(k) + O_2(k) = 2NO(k) \qquad \Delta\nu(k) = 0 \qquad (g)$$

Số mol khí giữ không đổi trong quá trình phản ứng; biến thiên entropi của phản ứng lúc đó rất nhỏ (nó có thể là dương hoặc âm), đến mức **độ dốc** β của các đường thẳng Ellingham *(f)* và *(g)* gần như bằng không.

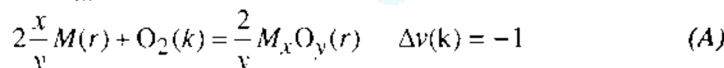
2.2.2. Ảnh hưởng của sự thay đổi trạng thái vật lí

Các lập luận sẽ nằm trong giả thuyết (phổ biến nhất) trong đó M là một đơn chất (kim loại hoặc không), có nhiệt độ nóng chảy $T_{nc}(M)$ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy $T_{nc}(M_xO_y)$ của oxit M_xO_y (*tư liệu* 4). Giả sử $\Delta_{nc}H^o_M$ và $\Delta_{nc}H^o_{M_xO_y}$ lần lượt là entanpi nóng chảy chuẩn của đơn chất (ở $T_{nc}(M)$) và của oxit (ở $T_{nc}(M_xO_y)$).

2.2.2.1. Sự thay đổi trạng thái của đơn chất

Thí dụ xét trường hợp nóng chảy; Việc mô tả hiện tượng đòi hỏi phải tính các đại lượng nhiệt động của phương trình (**VII.3**) trước và sau $T_{nc}(M)$.

- Với $T < T_{nc}(M)$, phương trình - cân bằng (1) được viết :



$$2\frac{x}{y}M(r) + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y(r) \qquad \Delta\nu(k) = -1 \qquad (A)$$

Các biểu thức (**VII.3**) khi đó là :

$$\Delta_{pu}H^o_1(T) = \Delta_{pu}H^o_A(T^o) \quad \text{và} \quad \Delta_{pu}S^o_1(T) = \Delta_{pu}S^o_A(T^o)$$

- Ở $T_{nc}(M)$, xảy ra sự nóng chảy của đơn chất :

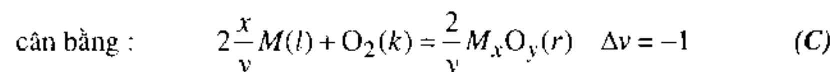


$$M(r) = M(l) \qquad (B)$$

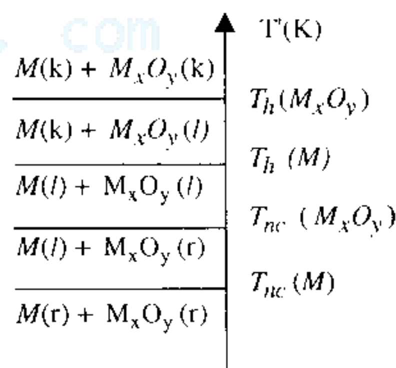
Hai pha ở cân bằng, hoá thế của chúng bằng nhau ($\mu_M(r) = \mu_M(l)$). Kết quả là $\Delta_{pu}G^o_B = 0$. Khi đó các biểu thức nhiệt động tương ứng với phản ứng này là :

$$\Delta_{pu}H^o_B = \Delta_{nc}H^o_M \quad \text{và} \quad \Delta_{pu}S^o_B = \frac{\Delta_{nc}H^o_M}{T_{nc}(M)}$$

- Với $T' > T_{nc}(M)$, phương trình - cân bằng (1) bây giờ tương ứng với cân bằng :



$$2\frac{x}{y}M(l) + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y(r) \qquad \Delta\nu = -1 \qquad (C)$$



Tư liệu 4. *Các trạng thái vật lí của các pha M và M_xO_y. Trật tự các thay đổi trạng thái được giữ ở đây là thông dụng nhất, nhưng các trình tự khác cũng là có thể có.*

Các biểu thức (**VII.3**) khi đó được viết :

$$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \Delta_{pu}H_C^o(T_{nc}(M)) \quad \text{và} \quad \Delta_{pu}S_1^o(T) = \Delta_{pu}S_C^o(T_{nc}(M))$$

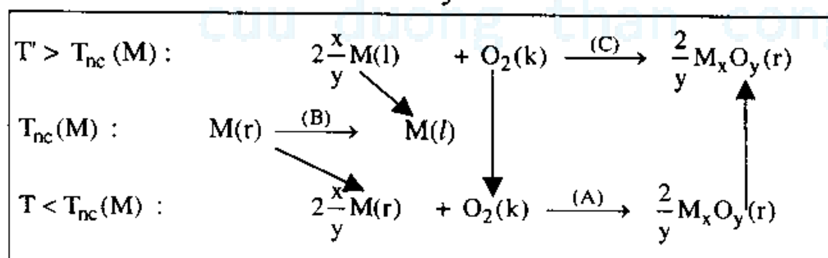
Áp dụng Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học vào sự chuyển hoá (*C*), bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đối với entanpi tạo thành của một pha đã cho (giả thuyết Ellingham); theo chu trình được trình bày ở *tư liệu* 5, ta có hệ thức :

$$(C) = (A) - 2\frac{x}{y}(B)$$

nghĩa là :

$$\Delta_{pu}S_C^o(T_{nc}(M)) = \Delta_{pu}S_A^o(T^o) - 2\frac{x}{y}\frac{\Delta_{nc}H_M^o}{T_{nc}(M)} < \Delta_{pu}S_A^o(T^o) \quad \textbf{(VII.5a)}$$

$$\Delta_{pu}H_C^o(T_{nc}(M)) = \Delta_{pu}H_A^o(T^o) - 2\frac{x}{y}\Delta_{nc}H_M^o < \Delta_{pu}H_A^o(T^o) \quad \textbf{(VII.5b)}$$



Tư liệu 5. *Chu trình nhiệt động của sự oxi hoá đơn chất M thành oxit M_xO_y trước và sau khi nóng chảy.*

Tính liên tục của đường biểu diễn Ellingham ở điểm thay đổi trạng thái ở $T_{nc}(M)$ (điểm F *xem tư liệu* 6) thực tế là được đảm bảo : $\Delta_{pu}G_C^o(T_{nc}(M)) = \Delta_{pu}G_A^o(T_{nc}(M))$

Hệ thức (**VII.5a**) làm xuất hiện một sự giảm entropi của phản ứng Ellingham $\Delta_{pu}S_1^o$, làm cho **độ dốc** của đường $\Delta_{pu}G_1^o(T) = f(T)$ **tăng khi đơn chất nóng chảy** :sự sôi ở nhiệt độ $T_1(M)$ cũng vậy (điểm biểu diễn khi đó sẽ được kí hiệu là E).

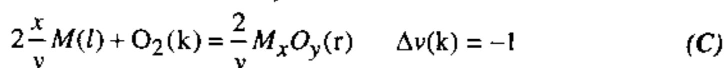
Từ đó, một cách khái quát hơn :

Khi tăng nhiệt độ, đơn chất *M* thay đổi trạng thái vật lí (sự chuyển thù hình *T*, sự nóng chảy *F*, sự sôi *E*), đường cong Ellingham $\Delta_{pu}G_1^o(T) = f(T)$ của cặp oxi hoá - khử M_xO_y/M thể hiện một điểm gãy với sự tăng của độ dốc.

2.2.2.2. Thay đổi trạng thái của oxit

Cũng vậy, việc mô tả hiện tượng đòi hỏi phải tính các đại lượng nhiệt động khác nhau của phương trình (**VII.3**) trước và sau $T_{nc}(M_xO_y)$ của oxit :

- Với $T_{nc}(M) < T' < T_{nc}(M_xO_y)$, phương trình - cân bằng (1) là :



$$2\frac{x}{y}M(l) + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y(r) \qquad \Delta\nu(k) = -1 \qquad (C)$$

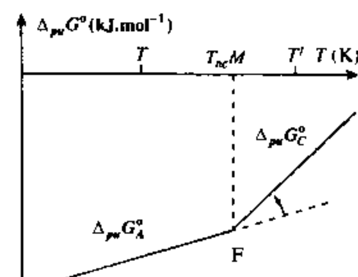
Các biểu thức (**VII.3**) là các biểu thức của phản ứng (*C*) có trước.

- Ở $T_{nc}(M_xO_y)$, xảy ra sự nóng chảy của oxit ($\mu_{M_xO_y}(r) = \mu_{M_xO_y}(l)$) :

$$M_xO_y(r) = M_xO_y(l) \qquad (D)$$

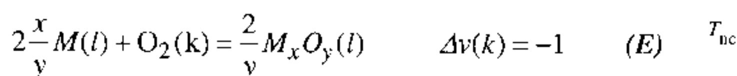
Vì $\Delta_{pu}G_D^o = 0$, nên kết quả là :

$$\Delta_{pu}H_D^o = \Delta_{nc}H_{M_xO_y}^o \quad \text{và} \quad \Delta_{pu}S_D^o = \frac{\Delta_{nc}H_{M_xO_y}^o}{T_{nc}(M_xO_y)}$$



Tư liệu 6. *Tiến triển của đường cong Ellingham $\Delta_{pu}G_1^o(T)$ khi có sự nóng chảy của đơn chất.*

• Với $T'' > T_{nc}(M_xO_y)$ phương trình - cân bằng (1) bây giờ là :



$$2\frac{x}{y}M(l) + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y(l) \qquad \Delta v(k) = -1 \qquad (E) \qquad T_{nc}$$

Từ đó suy ra các biểu thức mới của **(VII.3)** :

$$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \Delta_{pu}H_C^o(T_{nc}(M_xO_y)) \text{ và } \Delta_{pu}S_1^o(T) = \Delta_{pu}S_E^o(T_{nc}(M_xO_y))$$

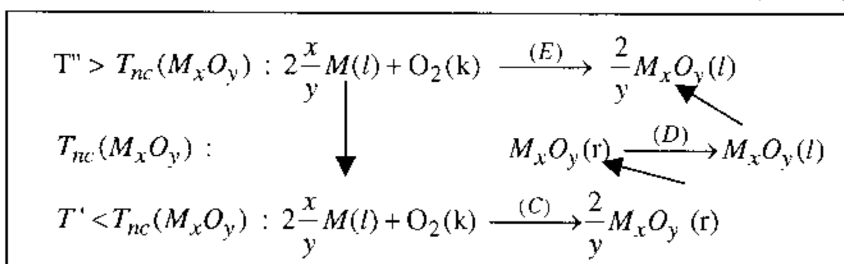
Sự biến đổi *(E)* được mô tả nhờ một chu trình được trình bày ở *tư liệu 7* :

$$(E) = (C) + \frac{2}{y}(D)$$

Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học trong giả thuyết Ellingham dẫn tới:

$$\Delta_{pu}S_E^o(T_{nc}(M_xO_y)) = \Delta_{pu}S_C^o(T_{nc}(M)) + \frac{2}{y}\frac{\Delta_{pu}H^o_{M_xO_y}}{T_{nc}(M_xO_y)} > \Delta_{pu}S_C^o \qquad \textbf{(VII.6a)}$$

$$\Delta_{pu}H_E^o(T_{nc}(M_xO_y)) = \Delta_{pu}H_C^o(T_{nc}(M)) + \frac{2}{y}\Delta_{nc}H^o_{M_xO_y} > \Delta_{pu}H_C^o \qquad \textbf{(VII.6b)}$$

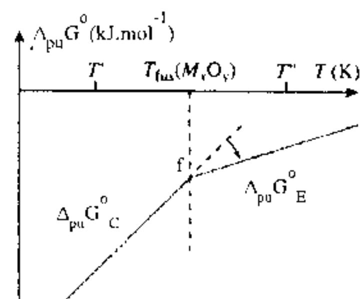


$T'' > T_{nc}(M_xO_y)$: $2\frac{x}{y}M(l) + O_2(k) \xrightarrow{(E)} \frac{2}{y}M_xO_y(l)$

$T_{nc}(M_xO_y)$: $M_xO_y(r) \xrightarrow{(D)} M_xO_y(l)$

$T' < T_{nc}(M_xO_y)$: $2\frac{x}{y}M(l) + O_2(k) \xrightarrow{(C)} \frac{2}{y}M_xO_y(r)$

◀ **Tư liệu 7.** *Chu trình nhiệt động của sự oxi hóa đơn chất M thành oxit M_xO_y trước và sau khi nóng chảy.*



Tư liệu 8. *Tiến triển của đường cong Ellingham $\Delta_{pu}G_1^o(T)$ khi oxit nóng chảy.*

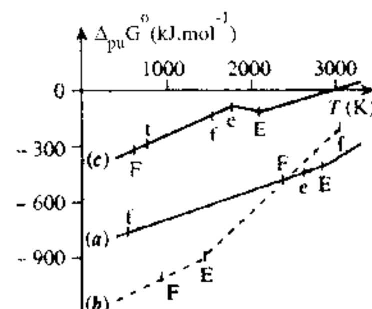
Vì trong sự nóng chảy của đơn chất có sự liên tục của đường Ellingham ở điểm thay đổi trạng thái (điểm f, *xem tư liệu* 8). Ngược lại, sự gia tăng của $\Delta_{pu}S_1^o$ thể hiện, trên biểu đồ, bởi sự **giảm độ dốc** của đường Ellingham $\Delta_{pu}G_1^o(T) = f(T)$ **khi oxit nóng chảy** ; sẽ hoàn toàn tương tự đối với sự sôi của oxit ở nhiệt độ $T_s(M_xO_y)$, điểm biểu diễn khi đó được kí hiệu là **e**.

Từ đó, một cách khái quát hơn :

Khi tăng nhiệt độ, oxit M_xO_y thay đổi trạng thái vật lí (sự chuyển dạng thù hình t, sự nóng chảy f, sự sôi e), đường Ellingham $\Delta_{pu}G_1^o(T) = f(T)$ của cặp oxi hóa - khử M_xO_y/M có một điểm gãy với sự giảm của độ dốc.

<u>Chú ý</u> : Nếu ở áp suất quy chiếu p^o = 1 bar, nhiệt độ sôi $T_s(M)$ của một đơn chất thông thường được biết rõ, thì đối với nhiệt độ sôi $T_s(M_xO_y)$ của một oxit không hoàn toàn như vậy. Thực tế các oxit rất hay tự phân hủy ở trạng thái lỏng, với sự giải phóng oxi, trước khi đạt tới sự sôi.

Tư liệu 9 trình bày, như là thí dụ giản đồ $\Delta_{pu}G_1^o(T) = f(T)$ của các cặp B_2O_3/B, MgO/Mg và PbO/Pb. Biểu thức phân tích các đoạn thẳng tạo nên ba đường cong sẽ được thiết lập ở các *bài tập* 3 và 7, bằng việc dùng các phương trình tổng quát đã nêu ở trên và các giá trị số lấy từ *các bảng số liệu nhiệt động*.



Tư liệu 9. *Các đường cong Ellingham của các cặp :* ***(a)*** B_2O_3/B ; ***(b)*** MgO/Mg ; ***(c)*** PbO/Pb. *Việc đặt tên cho các điểm gãy của các đường Ellingham đáp ứng hai ý nghĩa quy ước :*

– các chữ hoa cho đơn chất M, các chữ thường cho oxit liên hợp M_xO_y ;

– các chữ tương ứng với sự bắt đầu thay đổi pha : T và t cho sự chuyển thù hình, F và f cho sự nóng chảy, E và e cho sự sôi (còn có cả S và s cho sự thăng hoa).

Áp dụng 1

Thiết lập giản đồ cong Ellingham của cặp ZnO/Zn *ở giữa 300 và 2200K, nhiệt độ mà tới đó kẽm oxit ZnO phân huỷ trong không khí.*

Số liệu :

• *Entanpi tạo thành chuẩn* $(kJ.mol^{-1})$:

$\Delta_{tt}H^o(O_2) = 0$; $\Delta_{tt}H^o(Zn) = 0$;

$\Delta_{tt}H^o(ZnO) = -348,3$.

• *Entropi chuẩn tuyệt đối* $(J.K^{-1}.mol^{-1})$:

$S^o(O_2) = 205,0$; $S^o(Zn) = 41,6$; $S^o(ZnO) = 43,6$.

• *Nhiệt độ thay đổi trạng thái* (K) :

$T_{nc}(Zn) : 693$; $T_s(Zn) = 1180$.

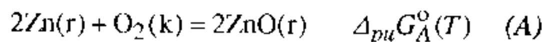
• *Entanpi thay đổi trạng thái* $(kJ.mol^{-1})$:

$\Delta_{nc}H^o(Zn) = 6,7$; $\Delta_s H^o(Zn) = 114,8$

Vì sự phân huỷ của oxit ZnO trước khi nóng chảy, nên chỉ các thay đổi trạng thái vật lí quan sát được, đó là sự nóng chảy F và sự sôi E của kẽm (*tư liệu*10).

Các cân bằng cần xét khi đó :

• Với $T < T_{nc}(Zn)$:



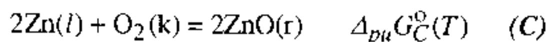
$2Zn(r) + O_2(k) = 2ZnO(r) \quad \Delta_{pu}G^o_A(T) \quad$ ***(A)***

• Ở $T = T_{nc}(Zn)$:



$Zn(r) = Zn(l) \quad \Delta_{pu}G^o_B(T) \quad$ ***(B)***

• Với $T_{nc}(Zn) < T < T_s(Zn)$:



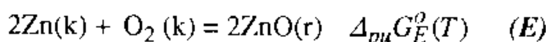
$2Zn(l) + O_2(k) = 2ZnO(r) \quad \Delta_{pu}G^o_C(T) \quad$ ***(C)***

• Ở $T = T_s(Zn)$:

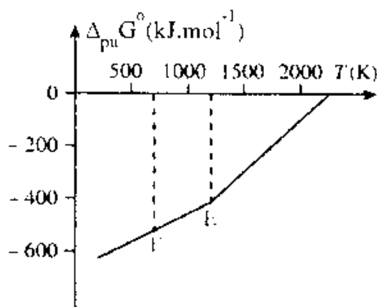


$Zn(l) = Zn(k) \quad \Delta_{pu}G^o_D(T) \quad$ ***(D)***

• Với $T_s(Zn) < T < T_{th}(ZnO)$:



$2Zn(k) + O_2(k) = 2ZnO(r) \quad \Delta_{pu}G^o_E(T) \quad$ ***(E)***



Tư liệu 10 : *Đường cong Ellingham của cặp ZnO/Zn.*

➤ **Luyện tập : BT 2 và 3**

1) Với $T < T_{nc}(Zn)$, phương trình Ellingham theo kiểu :

$$\Delta_{pu}G^o_A(T) = \Delta_{pu}H^o_A(T) - T.\Delta_{pu}S^o_A(T)$$

với : $\Delta_{pu}H^o_A(T) = 2\Delta_{tt}H^o_{ZnO} = -696,6\ kJ.mol^{-1}$

và : $\Delta_{pu}S^o_A(T) = 2S^o_{ZnO} - 2S^o_{Zn} - S^o_{O_2}$

$= -201,0\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

tức là :

$$\boldsymbol{\Delta_{pu}G^o_A(T) = -696,6 + 0,201T}\ (kJ.mol^{-1}) \quad \textbf{(1)}$$

2) Ở $T = T_{nc}(Zn)$, $\Delta_{pu}G^o_B(T_{nc}(Zn)) = 0$, khi đó

$$\Delta_{pu}H^o_B = \Delta_{nc}H^o_{Zn} = 6,7 kJ.mol^{-1}$$

và $$\Delta_{pu}S^o_B = \frac{\Delta_{nc}H^o_{Zn}}{T_{nc}(Zn)} = 9,67 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Các pha Zn(r), Zn(l), ZnO(r) và O_2 (k) khi đó ở cân bằng :

$$\boldsymbol{(C) = (A) - 2(B)}$$

từ đó :

$\Delta_{pu}H^o_C(T) = \Delta_{pu}H^o_A(T) - 2\Delta_{nc}H^o_{Zn}$

$= -710,0\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S^o_C(T) = \Delta_{pu}S^o_A(T) - 2\Delta_{pu}S^o_B$

$= -220,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Với $T_{nc}(Zn) < T < T_s(Zn)$, phương trình Ellingham có dạng :

$$\boldsymbol{\Delta_{pu}G^o_C(T) = -710,0 + 0,220}\ (kJ.mol^{-1}) \quad \textbf{(2)}$$

3) Ở $T = T_s(Zn)$, $\Delta_{pu}G^o_D(T_s(Zn)) = 0$, từ đó :

$$\Delta_{pu}H^o_D(T) = \Delta_s H^o_{Zn} = 114,8 kJ.mol^{-1}$$

và $$\Delta_{pu}S^o_B = \frac{\Delta_s H^o_{Zn}}{T_s(Zn)} = 97,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Các pha Zn(l), Zn(k), ZnO(r) cân bằng với oxi :

$$\boldsymbol{(E) = (C) - 2(D)},$$

từ đó : $\Delta_{pu}H^o_E(T) = \Delta_{pu}H^o_C(T) - 2\Delta_s H^o_{Zn}$

$= -939,6 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S^o_E(T) = \Delta_{pu}S^o_C(T) - 2\Delta_{pu}S^o_D$

$= -414,9 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Với $T_s(Zn) < T < T_{ph}(ZnO)$, đường cong Ellingham có phương trình :

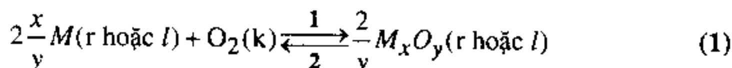
$$\boldsymbol{\Delta_{pu}G^o_E(T) = -939,6 + 0,415.T\ (kJ.mol^{-1})} \quad \textbf{(3)}$$

2.3. Các vùng ổn định của các dạng của một cặp

Trong hệ ba pha : M(r hay l), M_xO_y(r hay l) và O_2 (k) cùng có mặt, biến độ được rút ra từ hệ thức (**IV.3**) trong trường hợp chung là :

$$v = n - r - q + a - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1.$$

Do đó tồn tại một hệ thức đơn ứng $P = f(T)$ mô tả cân bằng liên kết các cấu tử này với nhau. Nếu cân bằng này được xác định bằng phương trình - cân bằng (1), chiều **1** tương ứng với sự tạo thành oxit:



$$2\frac{x}{y}M(\text{r hoặc } l) + O_2(\text{k}) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} \frac{2}{y}M_xO_y(\text{r hoặc } l) \qquad (1)$$

Ở nhiệt độ T, ái lực hoá học $\mathcal{A}_1$ của hệ được cho bởi phương trình (**III.15**), sử dụng các hoạt độ a_M của đơn chất, $a_{M_xO_y}$ của oxit và a_{O_2} của oxi :

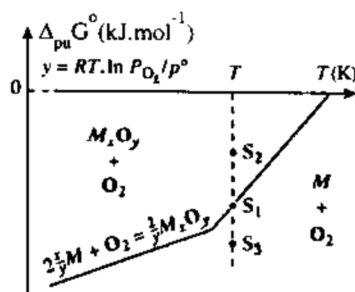
$$\mathcal{A}_1(T) = -\Delta_{pu}G_1^0 - RT.\ln\frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_{M^{2x/y}}.a_{O_2}} \qquad \textbf{(VII.7)}$$

Vì M và M_xO_y là hai pha ngưng tụ nguyên chất (rắn hoặc lỏng) và vì oxi được coi là khí lí tưởng, cho nên :

$$\mathcal{A}_1(T) = -\Delta_{pu}G_1^0 - RT.\ln Q_1 = -\Delta_{pu}G_1^0 + RT.\ln P_{O_2}/p^0$$

Khi xác định theo $P_{O_{2cb}}$, áp suất của oxi ở cân bằng $\mathcal{A}_1(T) = 0$, ta có :

$$\Delta_{pu}G_1^0(T) = RT.\ln\frac{P_{O_{2cb}}}{p^0} \qquad \textbf{(VII.8)}$$



Tư liệu 11. *Các miền ổn định của đơn chất M và của oxit M_xO_y. Ở các tung độ là các đại lượng $\Delta_{pu}G^0(T)$ và $RT.\ln P_{O_2}/p^0$. Tính đồng nhất của các đại lượng này được thiết lập ở hệ thức* (**VII.8**).

Ái lực hoá học của một hệ mà trong đó M bị oxi hoá thành M_xO_y và sử dụng oxi và các pha ngưng tụ, chỉ phụ thuộc vào áp suất của khí này :

$$\mathcal{A}_1(T) = RT.\ln\frac{K_1^0}{Q_1} = RT.\ln\frac{P_{O_2}}{P_{O_{2cb_1}}} \qquad \textbf{(VII.9)}$$

Tuỳ theo giá trị áp suất oxi, có 3 trường hợp cần xét :

- Với $P_{O_2} = P_{O_{2cb_1}}$, tức là $Q_1 = K_1^0$, kết quả là $\mathcal{A}_1(T) = 0$.

Ba pha đều có mặt; hệ ở trạng thái cân bằng. Điểm biểu diễn của hệ ở trên đường thẳng cân bằng. Ở nhiệt độ T, đó là điểm S_1 (*tư liệu 11*).

- Với $P_{O_2} > P_{O_{2cb_1}}$, $\mathcal{A}_1(T) > 0$.

Hệ có xu hướng tiến triển tự nhiên theo chiều tạo thành oxit (chiều **1**). Nếu ở nhiệt độ T, áp suất của oxi cao hơn áp suất ở cân bằng, tất cả kim loại đều bị oxi hoá. Không gian phía trên đường cân bằng là vùng ổn định của oxit M_xO_y, (thí dụ : điểm S_2, *xem tư liệu* 11).

- Với $P_{O_2} < P_{O_{2cb_1}}$, $\mathcal{A}_1(T) < 0$.

Hệ có xu hướng tiến triển tự nhiên theo chiều khử oxit (chiều **2**). Nếu ở nhiệt độ T, áp suất của oxi duy trì ở mức thấp hơn áp suất ở cân bằng, tất cả oxit bị khử. Bề mặt ở phía dưới đường cân bằng là vùng ổn định của đơn chất M (thí dụ : điểm S_3, *xem tư liệu* 11).

Từ đó, kết luận :

Giản đồ Ellingham biểu thị chỗ của các điểm mà ở đó, tuỳ theo nhiệt độ T, chất khử Kh_i là ở cân bằng với dạng oxi hoá Ox_i của nó khi có mặt oxi. Chất khử Kh_i là bền ở phía dưới đường biểu diễn này, chất oxi hoá Ox_i ở phía trên.

Áp dụng 2

Một bình chứa có thể tích V thay đổi, thoạt đầu chứa 1,00 mol bạc và 0,40 mol oxi. Bình được giữ ở nhiệt độ không đổi T = 500K, với nhiệt độ này bạc và bạc (I) oxit là chất rắn.

1) *Xác định áp suất cân bằng $P_{O_{2cb}}$ tương ứng với sự oxi hoá bạc bằng oxi.*

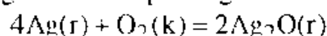
2) *Thiết lập quy luật biến thiên áp suất P của hệ khi bình giảm thể tích từ giá trị lúc đầu $V_d = 10,0l$ cho tới giá trị cuối $V_c = 1,0l$.*

Số liệu :

$\Delta_{tt}H^{o}(\text{kJ.mol}^{-1})$: $Ag_2O = -31,1$;

$S^{o}((\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$: $Ag = 42,6$; $Ag_2O = 121,3$; $O_2 = 205,0$.

1) Phản ứng cần xét có phương trình - cân bằng :



$$4Ag(r) + O_2(k) = 2Ag_2O(r)$$

Entanpi tự do của phản ứng khi đó là :

$$\Delta_{pu}G^{o}(T) = \Delta_{pu}H^{o}(T) - T.\Delta_{pu}S^{o}(T)$$

với $\Delta_{pu}H^{o}(T) = 2\Delta_{tt}H^{o}_{Ag_2O} = -62,2\text{kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_{pu}S^{o}(T) = 2S^{o}_{Ag_2O} - 4S^{o}_{Ag} - S^{o}_{O_2}$$

$$= -132,8\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Theo phương trình (**VII.8**), sự oxi hoá của bạc xảy ra ở $T = 500$K, với :

$$P_{O_2} > P_{O_{2cb}} = p^{o}.\exp\frac{\Delta_{pu}G^{o}(T)}{R.T} =$$

$$1.\exp\frac{-62,2 + 0,1328.500}{8,314.10^{-3}.500} = \mathbf{2,75bar}$$

2) • Oxi được coi là khí lí tưởng, áp suất đầu P_d của hệ được cho bởi :

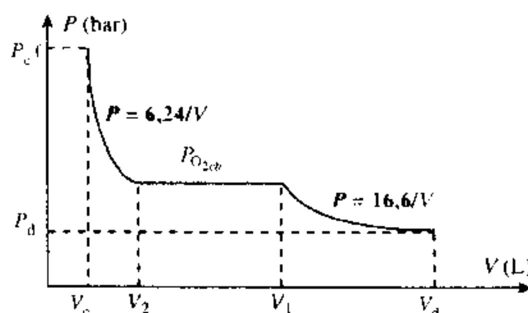
$$P_d = n_{O_2}.\frac{R.T}{V_d} = 0,4.\frac{8,314.500}{10.10^{-3}}$$

$$= 1,66.10^{5}\text{ Pa} = 1,66\text{bar}$$

Vì $P_d < P_{O_{2cb}}$, lúc đầu không có sự oxi hóa.

• Vì lượng n_d oxi giữ không đổi khi chưa xảy ra sự oxi hoá, áp suất tăng do ảnh hưởng của sự nén (*tư liệu* 12). Về số (với V tính bằng lít) :

$$P = n_d.\frac{R.T}{V} = \frac{16,6}{V}\text{bar}$$



Tư liệu 12. *Tiến triển của áp suất ở trong bình.*

• Sự oxi hoá bắt đầu khi $P = P_{O_{2cb}}$.

Tương ứng với $V_1 = \dfrac{16,6}{P_{O_{2cb}}} = \mathbf{6,05}l$

• Biến độ của hệ bằng 1; vì nhiệt độ là cố định nên áp suất giữ nguyên ($P = P_{O_{2cb}}$) trong quá trình oxi hoá.

• Sự oxi hoá chấm dứt khi tất cả bạc đã được oxi hoá, điều này làm biến mất $\Delta n = 0,25$ mol O_2. Vậy chỉ còn $n_2 = 0,15$ mol.

Thể tích của bình lúc đó là :

$$V_2 = n_2.\frac{R.T}{P_{O_{2cb}}} = \mathbf{2,27}l$$

• Cuối cùng, bình chứa 0,50 mol bạc oxit và 0,15 mol oxi. Từ đó :

$$P = n_2.\frac{R.T}{V} = \frac{6,24}{V}\text{bar}$$

(với V tính bằng lít).

Áp suất cuối đạt tới, $V_c = 1l$ khi đó là :

$$P_c = \mathbf{6,24bar}$$

3 Ứng dụng các giản đồ Ellingham

Tư liệu 13 trình bày các giản đồ Ellingham đối với sự oxi hoá bằng oxi của các chất khử Kh_i khác nhau thành dạng oxi hoá liên hợp Ox_i tương ứng (*).

Các đồ thị biểu diễn $y = RT.\ln P_{O_2}/p^o$ cũng được đặt chồng lên các đồ thị $\Delta_{pu}G_i^o(T) = f(T)$ đặc trưng của $P_{O_2} = P_{O_{2cb_i}}$. Việc sử dụng chúng sẽ được phát triển về sau (*tư liệu* 14).

Ngoài việc xác định các vùng ổn định của kim loại M và oxit M_xO_y đã được nói ở *mục* 2.3., người ta còn có thể nghiên cứu sự ăn mòn kim loại M bởi oxi (*xem* § 3.1.) cũng như khả năng khử một oxit của một đơn chất (*xem* §3.2.).

Ta hạn chế nghiên cứu này ở trường hợp mà O_2 là khí duy nhất; trường hợp M (hoặc M_xO_y) ở thể khí sẽ được đề cập trong các nhận xét.

(*) Biểu thức **(VII.1b)** *mô tả entropi của phản ứng điều chế oxit M_xO_y từ đơn chất M, có thể được viết lại :* $\Delta_{pu}S_1^o(T)$

$$= \left[\frac{2}{y}S^o_{M_xO_y} - 2\frac{x}{y}S^o_M\right] - S^o_{O_2}$$

Khi M và M_xO_y là các pha ngưng tụ, entropi tuyệt đối của chúng nhỏ và :

$$\left[\frac{2}{y}S^o_{M_xO_y} - 2\frac{x}{y}S^o_M\right] \ll S^o_{O_2}$$

Kết quả là $\Delta_{pu}S_1^o(T) \approx -S^o_{O_2}$, *điều này giải thích rằng ở nhiệt độ không cao lắm, các đoạn của đường thẳng Ellingham đặc trưng các cặp Ox_i/Kh_i khác nhau là song song một cách rõ rệt khi hai chất đồng đẳng M và M_xO_y là chất rắn hoặc chất lỏng.*

3.1. Ăn mòn kim loại bằng oxi

Giả sử kim loại M có khả năng bị chuyển hoá dưới tác động của oxi thành oxit M_xO_y theo phản ứng (1). Sự oxi hoá được đặc trưng chẳng hạn bởi $\Delta_{pu}G_1^o(T)$.

Khi M và M_xO_y là rắn hoặc lỏng, biến độ v của hệ ở cân bằng là $v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$, nghĩa là sự lựa chọn nhiệt độ T áp đặt một cách tự nhiên áp suất chung P. Hoàn toàn tương tự đối với $P_{O_{2cb}}$ của oxi, chất khí duy nhất có mặt trong hệ, áp suất của nó được cho bởi :

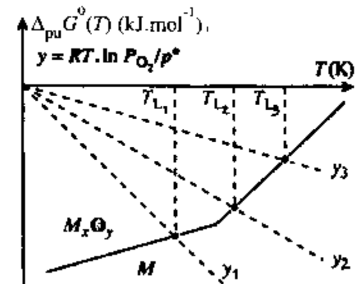
$$P = P_{O_{2cb}} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G_1^o(T)}{R.T} \qquad \textbf{(VII.10)}$$

Với sự có mặt của oxi, ở nhiệt độ T, kim loại M bị oxi hoá (hay là bị ăn mòn) thành oxit M_xO_y nếu áp suất riêng phần P_{O_2} cao hơn hoặc bằng áp súât cân bằng $P_{O_{2cb}}(T)$.

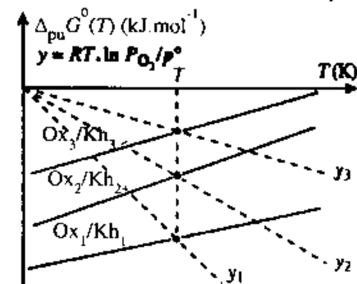
Lúc đó áp suất $P_{O_{2cb}}$ được gọi là áp súât ăn mòn ở nhiệt độ T.

Sự đặt chồng các đồ thị $y = RT.\ln P_{O_2}/p^o$, được xác định đối với các giá trị khác nhau của áp suất oxi, lên các đồ thị $\Delta_{pu}G_1^o(T)$ dẫn tới các bản tính áp súât - nhiệt độ. Ích lợi của chúng ở chỗ việc so sánh các vị trí tương đối với hai kiểu đồ thị này cho phép :

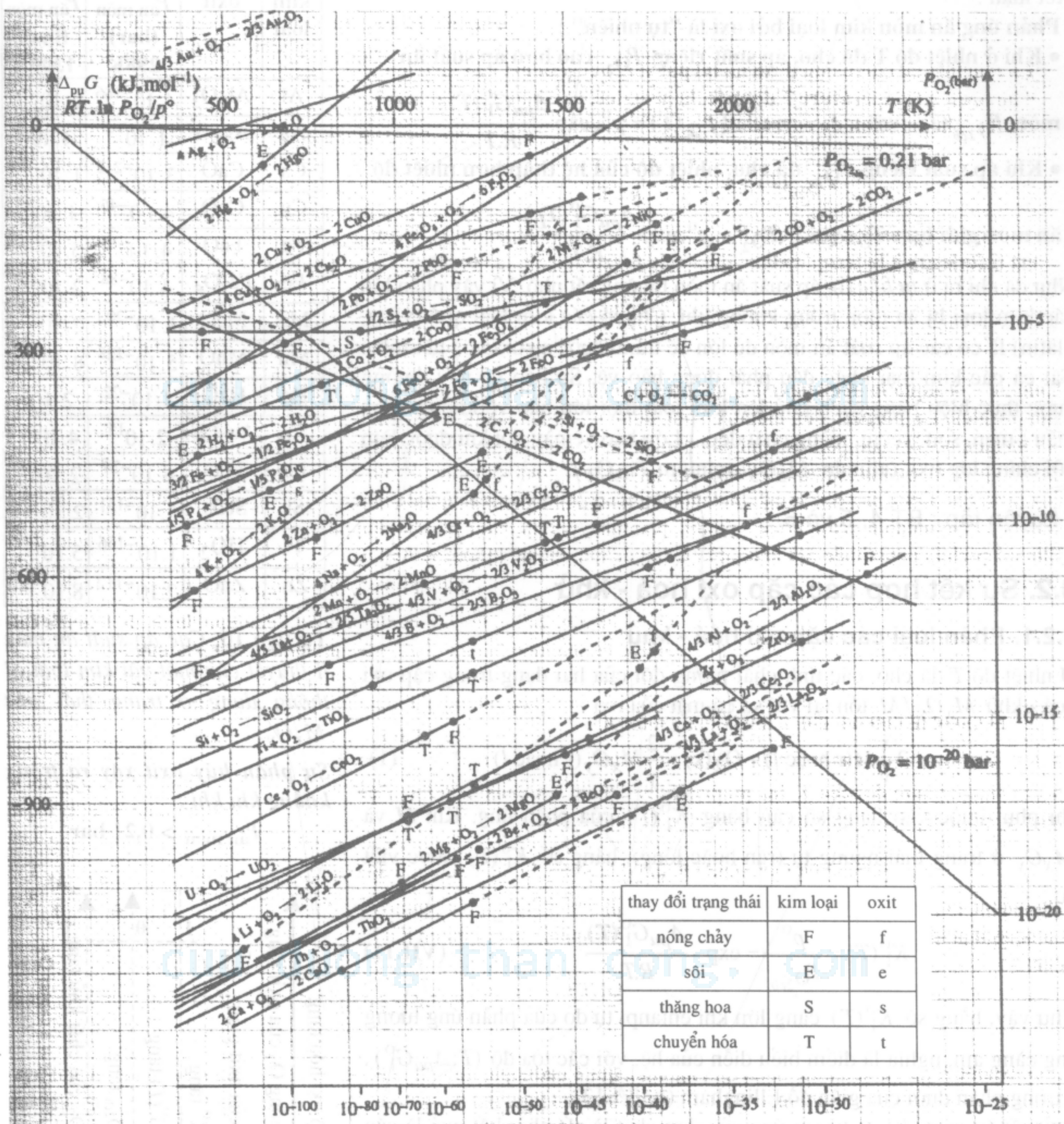
- xác định **nhiệt độ ăn mòn giới hạn T_L** (*tư liệu* 14) của một kim loại chịu một áp suất đã cho của oxi : kim loại bị ăn mòn chừng nào mà đường biểu diễn $y = RT.\ln P_{O_2}/p^o$ ở phía trên đường biểu diễn $\Delta_{pu}G^o(T)$. Vì đường biểu diễn này thông thường tăng theo nhiệt độ T nên nhiệt độ giới hạn T_L tăng theo áp suất.
- đánh giá **áp suất ăn mòn** $P_{O_{2cb}}$ (*tư liệu*15) : ở nhiệt độ đã cho, áp suất ăn mòn của những kim loại khác nhau phụ thuộc vào giá trị entanpi tự do của sự oxi hoá $\Delta_{pu}G_i^o(T)$. Áp suất này giảm khi $\Delta_{pu}G_i^o(T)$ giảm.



Tư liệu 14. *Ảnh hưởng của áp suất oxi P_{O_2} đối với các nhiệt độ giới hạn của sự ăn mòn. Các áp suất P_{O_2} tăng theo chiều $P_1 < P_2 < P_3$; do đó : $T_{L_1} < T_{L_2} < T_{L_3}$*



Tư liệu 15. *Áp suất ăn mòn đối với các kim loại khác nhau ở nhiệt độ T đã cho. Áp suất P_{O_2} của oxi tăng theo chiều $P_1 < P_2 < P_3$.*



thay đổi trạng thái	kim loại	oxit
nóng chảy	F	f
sôi	E	e
thăng hoa	S	s
chuyển hóa	T	t

Tư liệu 13. *Giản đồ Ellingham biểu diễn entanpi tự do chuẩn của một số phản ứng oxi hoá bằng oxi.*

Các nhiệt độ thay đổi trạng thái được chỉ ra bằng một chữ mà ý nghĩa được cho trong bảng ở bên trong hình vẽ .

Áp suất ăn mòn $P_{O_{2cb}}$ của chất khử Kh_i , ở nhiệt độ T, được đọc trực tiếp trên bàn tính tương ứng, bằng cách ngoại suy đường thẳng nối điểm biểu diễn $\Delta_{pu}G^o(T)$ trên đường Ellingham của cặp Ox_i/Kh_i với gốc tọa độ.

Kết luận :

Phản ứng ăn mòn kim loại bởi oxi là "tự nhiên" :

- **Khi ở nhiệt độ T đã cho, áp suất riêng P_{O_2} cao hơn áp suất ăn mòn $P_{O_{2cb}}(T)$, với :** $P_{O_{2cb}}(T) = p^o.\exp\dfrac{\Delta_{pu}G_1^o(T)}{R.T}$
- **Khi áp suất riêng P_{O_2} đã cho, nhiệt độ của hệ thấp hơn nhiệt độ ăn mòn giới hạn T_L, với :** $P_{O_2} = p^o.\exp\dfrac{\Delta_{pu}G_1^o(T_L)}{R.T_L}$

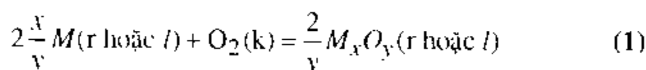
Như đã chỉ ra ở *tư liệu* 16, áp suất ăn mòn thường rất nhỏ. Vì vậy phần lớn các kim loại bị ăn mòn trong không khí. Chỉ có các kim loại quý (vàng, platin) là có các áp suất ăn mòn đủ lớn để tránh được sự oxi hoá tự nhiên. Tất cả các kim loại khác đều phải được bảo vệ. Sự bảo vệ này thường được thực hiện bằng cách phủ lên kim loại một lớp bảo vệ không thẩm thấu : men, sơn, vecni, màng chất dẻo... Lớp bảo vệ này đôi khi được làm bởi chính lớp oxit (alumin Al_2O_3, minium Pb_3O_4).

➤ Luyện tập : BT 4, 5 và 6.

3.2. Sự kết hợp các cặp oxi hoá - khử

3.2.1. Phân loại các cặp oxi hoá - khử

Ở nhiệt độ T đã cho, các tính chất tương đối của hai dạng trong cặp oxi hoá - khử M_xO_y/M tồn tại với sự có mặt của oxi :



$$2\frac{x}{y}M(\text{r hoặc } l) + O_2(k) = \frac{2}{y}M_xO_y(\text{r hoặc } l) \qquad (1)$$

chỉ phụ thuộc vào hằng số cân bằng $K_1^o(T)$ của phản ứng. Khi M và M_xO_y ở trạng thái ngưng tụ (rắn hoặc lỏng), hằng số $K_1^o(T)$ được viết là:

$$K_1^o(T) = \frac{p^o}{P_{O_{2cb}}} = \exp-\frac{\Delta_{pu}G_1^o(T)}{R.T} \qquad \textbf{(VII.11)}$$

Như vậy, hằng số $K_1^o(T)$ càng lớn khi entanpi tự do của phản ứng tương ứng càng âm, nghĩa là điểm biểu diễn của hệ, với các toạ độ $(T;\Delta_{pu}G_1^o)$, ở trong phần dưới của giản đồ Ellingham (*tư liệu* 13).

Áp suất ăn mòn $P_{O_{2cb}}$ tương ứng của đơn chất là rất nhỏ; kết quả là các đơn chất rất dễ bị oxi hoá (chiều 1). Trong các điều kiện đó, đơn chất M là một chất khử mạnh; nó có khả năng hấp thụ O_2 rất tốt.

Ngược lại, một chất oxi hoá mạnh có thể tương ứng với một $P_{O_{2cb}}$ cao và một K^o nhỏ. Việc khử oxi khi đó dễ (chiều 2), do đó rất khó oxi hoá đơn chất. Như vậy có thể phân loại tuỳ trường hợp (*tư liệu* 17) :

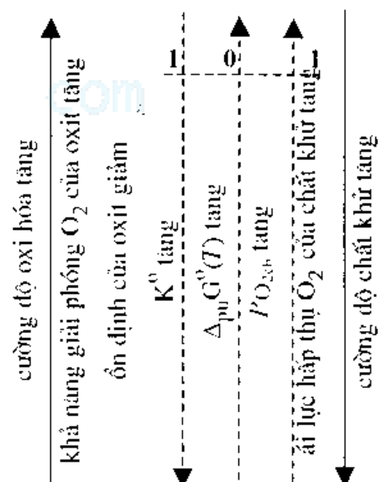
- theo sự tăng cường độ của chất oxi hoá với sự tăng của $P_{O_{2cb}}$ hay của $\Delta_{pu}G^o$;
- theo sự tăng cường độ của chất khử, thể hiện sự tăng của K^o.

kim loại	oxit	$P_{\text{ăn mòn}}$ (bar) 298K	$P_{\text{ăn mòn}}$ (bar) 1300K
Al	Al_2O_3	4.10^{-186}	2.10^{-34}
Ag	Ag_2O	1.10^{-4}	4.10^{4}
Ca	CaO	3.10^{-212}	1.10^{-40}
Cu	CuO	4.10^{-46}	1.10^{-3}
Fe	FeO	4.10^{-85}	5.10^{-15}
Fe	Fe_3O_4	4.10^{-88}	2.10^{-14}
Mg	MgO	1.10^{-200}	2.10^{-37}
Mn	MnO	5.10^{-128}	8.10^{-24}
Hg	HgO	4.10^{-22}	2.10^{8}
Au	Au_2O_3	2.10^{15}	4.10^{10}
Pb	PbO	6.10^{-24}	2.10^{-7}
Si	SiO_2	5.10^{-151}	2.10^{-28}
Ti	TiO_2	1.10^{-156}	5.10^{-29}
Zn	ZnO	2.10^{-112}	8.10^{-17}

Tư liệu 16. *Các áp suất ăn mòn lí thuyết của một vài kim loại M thông dụng ở trạng thái oxit M_xO_y.*

Sự phân hủy oxit xảy ra trong không khí khi :

$P_{\text{ăn mòn}} > 0,21$ bar



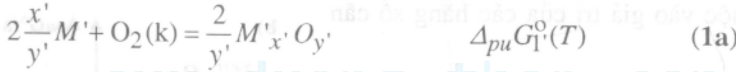
Tư liệu 17. *Ảnh hưởng của các thông số khác nhau lên cường độ tương đối của các chất khử và các chất oxi hoá.*

3.2.2. Khử oxit bằng đơn chất

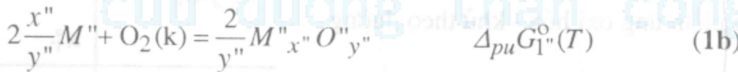
Sự khử một cấu tử hoá học *A* tương ứng với sự giảm số oxi hoá của một trong các nguyên tố *E* bằng sự thu các electron. Các electron này không tồn tại ở trạng thái tự do, chúng nhất thiết phải đến từ một cấu tử *B* khác mà mức oxi hoá của một trong các nguyên tố E' tăng. Do đó *B* chịu một **sự oxi hoá** đồng thời.

Sự khử oxit $M'_{x'}O_{y'}$ có thể thực hiện với những chất khử rất khác nhau, các đơn chất (kim loại hoặc phi kim) hay các hợp chất (oxit, clorua...). Sự khử này sẽ được phân tích trong trường hợp chất khử là một đơn chất *M"* khác, các thí dụ khác có thể hoặc được nói tới sau, hoặc đưa vào các bài tập.

Như vậy có sự cạnh tranh giữa các cặp $M'_{x'}O_{y'}/M'$ và $M"_{x"}O_{y"}/M"$:



$$2\frac{x'}{y'}M' + O_2(k) = \frac{2}{y'}M'_{x'}O_{y'} \qquad \Delta_{pu}G^o_{1'}(T) \qquad \textbf{(1a)}$$



$$2\frac{x"}{y"}M" + O_2(k) = \frac{2}{y"}M"_{x"}O"_{y"} \qquad \Delta_{pu}G^o_{1"}(T) \qquad \textbf{(1b)}$$

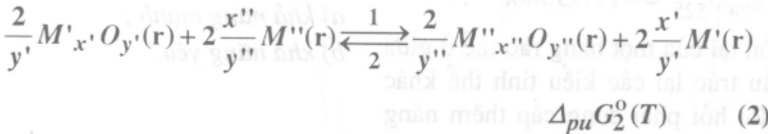
Ngoài các yếu tố khác, giải pháp nhiệt động cho vấn đề phụ thuộc vào trạng thái vật lí của các cấu tử không phải là oxi.

3.2.2.1. Các cấu tử đều ở trạng thái ngưng tụ

Khi bốn cấu tử (các đơn chất *M'* và *M"* và các oxit $M'_{x'}O_{y'}$ và $M"_{x"}O_{y"}$) đều ở trạng thái rắn hoặc lỏng, hệ gồm bốn pha này sẽ không phụ thuộc vào áp suất. Biến độ của hệ, trong trường hợp thông thường, phụ thuộc vào số các quan hệ hoá học:

$$v = 4 - r - 0 + 1 - 4 = 1 - r$$

■ Nếu bốn pha cùng tồn tại đồng thời, chúng liên hệ với nhau bằng cân bằng:



$$\frac{2}{y'}M'_{x'}O_{y'}(r) + 2\frac{x"}{y"}M"(r) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \frac{2}{y"}M"_{x"}O_{y"}(r) + 2\frac{x'}{y'}M'(r)$$

$$\Delta_{pu}G^o_2(T) \qquad \textbf{(2)}$$

với : $$\Delta_{pu}G^o_2(T) = \Delta_{pu}G^o_{1"}(T) - \Delta_{pu}G^o_{1'}(T)$$

hay là : $$\mathcal{A}^o_2(T) = \Delta_{pu}G^o_{1'}(T) - \Delta_{pu}G^o_{1"}(T)$$

Hệ khi đó là vô biến. Ái lực $\mathcal{A}_2(T)$ của nó không có số hạng logarit, vì tất cả các pha ngưng tụ có hoạt độ bằng đơn vị.

Từ đó $\mathcal{A}_2(T) = \mathcal{A}^o_2(T) = -\Delta_{pu}G^o_2$. Điều kiện cân bằng $v = 0$, được thể hiện bởi $\mathcal{A}_2(T) = 0$, áp đặt nhiệt độ của hệ ; đó là **nhiệt độ nghịch đảo** T_i mà các đường cong Ellingham của hai cặp giao nhau (*tư liệu* 18).

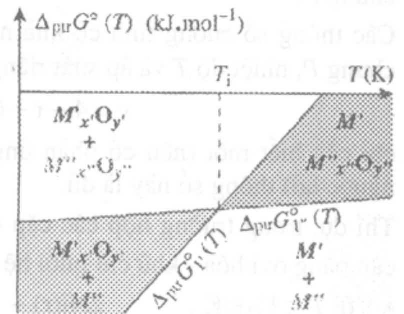
■ Với mọi nhiệt độ khác, $\mathcal{A}_2(T) \neq 0$. Hệ có xu hướng tiến triển tự nhiên cho tới khi chất phản ứng thiếu biến mất hoàn toàn :

- theo chiều **1**, nếu $\mathcal{A}_2(T) > 0$, tức là $\Delta_{pu}G^o_{1'}(T) > \Delta_{pu}G^o_{1"}(T)$.

Khi đó, *M"* sẽ khử $M'_{x'}O_{y'}$, như vậy cho phép điều chế đơn chất M'. Trong thí dụ được chọn (*tư liệu* 18), phải có $T > T_i$.

- theo chiều **2**, nếu $\mathcal{A}_2(T) < 0$, vậy với $T < T_i$ (*tư liệu* 18).

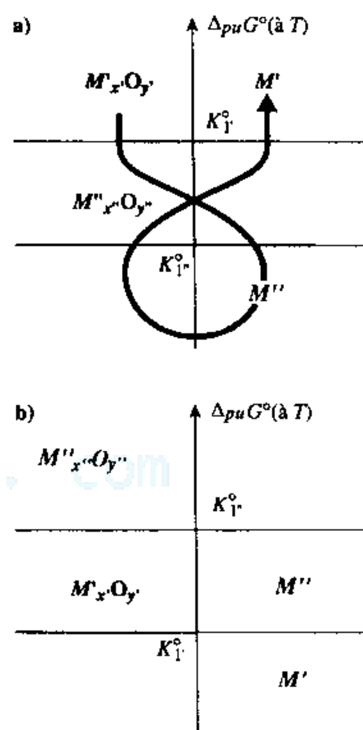
Khi đó *M'* sẽ khử $M"_{x"}O_{y"}$ để tạo thành đơn chất *M"*.



Tư liệu 18. *Các miền ổn định của các oxit* $M'_{x'}O_{y'}$ *và* $M"_{x"}O_{y"}$.

Việc so sánh các vùng ổn định của các phần tử được sử dụng rộng rãi trong các phản ứng oxi hóa - khử trong dung dịch, cũng được áp dụng vào các phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô. Việc đặt hai cặp oxi hóa - khử lên một thang thẳng đứng cho phép dự kiến sự tiến triển của phản ứng liên kết chúng với nhau và từ đó suy ra một đơn chất có khả năng khử một oxit hay không.

Như vậy, ở một nhiệt độ đã cho T, đơn chất M'' và oxit $M'_{x'}O_{y'}$ phản ứng với nhau một cách tự nhiên, theo chiều **1** của phương trình (2), nếu các vùng ổn định của chúng tách rời nhau (*tư liệu* 19a). Ngược lại chúng sẽ không phản ứng với nhau khi các vùng phủ lên nhau (*tư liệu* 19b), phản ứng (2) là thuận lợi theo chiều **2** tạo thành các chất ban đầu. Như vậy, nhiệt động học của phản ứng phụ thuộc vào giá trị của các hằng số cân bằng $K^o_{1'}$ và $K^o_{1''}$.



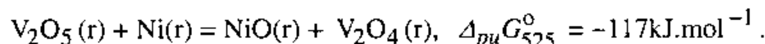
Tư liệu 19. *Khả năng dễ khử oxit $M'_{x'}O_{y'}$ bằng đơn chất M'' theo các miền tồn tại của chúng là tách rời nhau hay không :*
a) khả năng mạnh ;
b) khả năng yếu.

Kết luận này là khái quát cho mọi loại phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô :

> **Trong giản đồ Ellingham một chất khử sẽ khử dạng oxi hóa của các cặp oxi hóa - khử nằm trên nó ở nhiệt độ T được xét.**

Như vậy, việc so sánh các đường cong B_2O_3/B và MgO/Mg (*tư liệu* 9) chỉ ra rằng magie khử bo oxit tới khi nhiệt độ $T \approx 2500$K, còn bo khử magie ở các nhiệt độ cao hơn (*xem thí dụ* 7).

Đặc biệt ở nhiệt độ thấp, các yếu tố động học thường giới hạn sự tiến hóa được dự đoán bởi nghiên cứu nhiệt động. Chẳng hạn vanađi oxit V_2O_5 có thể được đưa tới 525K không biến đổi gì trong một thuyền nung (hay chén nung) niken mặc dù giá trị âm của entanpi tự do của phản ứng :



$$V_2O_5\,(r) + Ni(r) = NiO(r) + V_2O_4\,(r),\quad \Delta_{pu}G^o_{525} = -117 \text{kJ.mol}^{-1}.$$

Một kết quả như vậy minh hoạ cho sự tồn tại của một hàng rào thế ở giữa các trạng thái đầu và cuối, do phải cấu trúc lại các kiểu tinh thể khác nhau trong cân bằng mà sự vượt qua đòi hỏi phải cung cấp thêm năng lượng hoạt hóa cao.

3.2.2.2. Sự có mặt của một cấu tử ở pha khí

Khi (ít nhất) một cấu tử B, trong 4 cấu tử trên là ở pha khí, hệ được hợp thành bởi hai cặp oxi hóa - khử với $\Delta\nu(k) \neq 0$ sẽ phụ thuộc vào áp suất chung P.

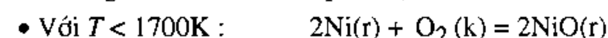
Các thông số cường tính có khả năng tác động đến hệ khi đó là áp suất chung P, nhiệt độ T và áp suất riêng phần P_B của B. Biến độ bằng :

$$v = 4 - r - 0 + 2 - 4 = 2 - r$$

chỉ cần biết một (nếu có phản ứng hóa học) hoặc hai (trong trường hợp ngược lại) thông số này là đủ.

Thí dụ, trong trường hợp các cặp oxi hóa - khử NiO/Ni và CO_2/C, các cân bằng oxi hóa - khử chi phối hệ là :

- Với $T < 1700$K : $2Ni(r) + O_2\,(k) = 2NiO(r)$



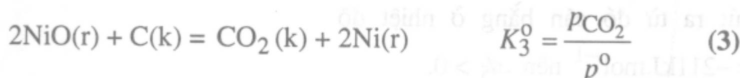
$$\Delta_{pu}G^o_1(T) = -479 + 0{,}189T\ (\text{kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(1)}$$

- Với $T < 2500$K : $C(r) + O_2\,(k) = CO_2\,(k)$



$$\Delta_{pu}G^o_2(T) = -393 - 0{,}003T\ (\text{kJ.mol}^{-1}) \qquad \textbf{(2)}$$

■ Sự cùng tồn tại của bốn cấu tử đòi hỏi phải thỏa mãn quan hệ :



$$2NiO(r) + C(k) = CO_2(k) + 2Ni(r) \qquad K_3^o = \frac{p_{CO_2}}{p^o} \qquad (3)$$

với : $\Delta_{pu}G_3^o(T) = \Delta_{pu}G_2^o(T) - \Delta_{pu}G_1^o(T)$

Hệ có cân bằng (3) là đơn biến và được mô tả bằng hệ thức $K_3^o = f(T)$, ái lực $\mathcal{A}_3(T)$ của nó có số hạng logarit của biểu thức (**VII.7**). Điều kiện cân bằng $\mathcal{A}_3(T) = 0$ dẫn đến :

$$\Delta_{pu}G_3^o(T) = -RT.\ln K_3^o = -RT.\ln\frac{p_{CO_2}}{p^o};$$

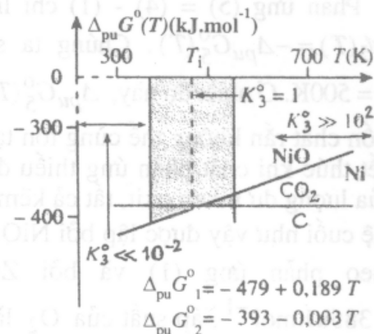
thành ra sự lựa chọn T sẽ áp đặt giá trị của P_{CO_2cb}, và do đó của cả P_{cb}; hoặc ngược lại.

Giá trị $K_3^o = 1$, dẫn tới $\Delta_{pu}G_3^o = 0$, tương ứng với đẳng thức giữa $\Delta_{pu}G_1^o(T)$ và $\Delta_{pu}G_2^o(T)$. Nó xảy ra ở nhiệt độ nghịch đảo T_i = 448K, khi các đường Ellingham cắt nhau (*tư liệu* 20).

■ Hệ sẽ tiến triển theo chiều **1**, và C sẽ khử hoàn toàn NiO thành niken nếu $\mathcal{A}_3(T) \gg 0$, tức là $\Delta_{pu}G_3^o(T) \ll 0$ (và $K_3^o \gg 1$), như vậy $T \gg T_i$.

■ Ngược lại với trường hợp trên, trong đó sự khử oxit có xảy ra hay không tùy theo nhiệt độ cao hơn hay thấp hơn T_i, sự khử oxit NiO lại xảy ra trước khi đạt nhiệt độ nghịch đảo 448K. Điều này xảy ra khi có mặt của một pha khí, làm cho giá trị của K_3^o có thể khác 1.

Trong thực tiễn ta có thể coi sự khử xảy ra ngay khi K_3^o cao hơn 10^{-2} và nó là hoàn toàn khi $K_3^o > 10^2$. Trong thí dụ đang xét, điều này tương ứng với các nhiệt độ $T_{ph} \approx$ 373K và $T_t \approx$ 560K. Trong vùng trung gian, hai oxit ở cân bằng với hai đơn chất, áp suất của pha khí (CO_2) biến đổi từ 10^{-2} đến 10^2 bar.



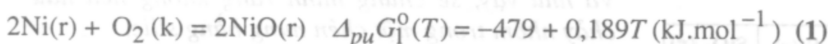
Tư liệu 20. *Các miền ổn định của các oxit* NiO *và* CO_2. *Trong miền tô màu, cân bằng (3) không hoàn toàn chuyển dịch*

($K^o \in [10^{-2};10^2]$).

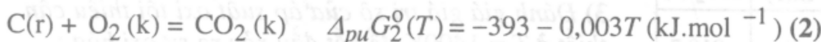
3.2.3. Hiệu ứng đệm của oxi

Trong tất cả các phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô sử dụng các oxit thì oxi, phần tử liên hợp với một trong hai cặp cạnh tranh nhau, luôn luôn có mặt, nhưng thông thường là rất bé trong hệ.

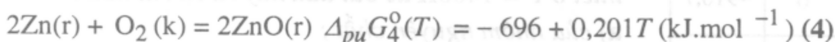
Để làm thí dụ ta sẽ xem xét sự khử ở nhiệt độ thấp (T < 600K) một lượng dư lớn niken oxit NiO, bằng cacbon và bằng kẽm. Trong những điều kiện này, các cặp oxi hóa - khử tương ứng là : NiO/Ni với CO_2/C và NiO/Ni với ZnO/Zn :



$$2Ni(r) + O_2(k) = 2NiO(r) \quad \Delta_{pu}G_1^o(T) = -479 + 0{,}189T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (1)$$

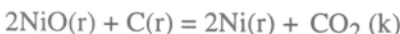


$$C(r) + O_2(k) = CO_2(k) \quad \Delta_{pu}G_2^o(T) = -393 - 0{,}003T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (2)$$



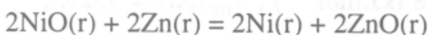
$$2Zn(r) + O_2(k) = 2ZnO(r) \quad \Delta_{pu}G_4^o(T) = -696 + 0{,}201T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (4)$$

Hai phương trình chi phối sự khử NiO khi đó là :



$$2NiO(r) + C(r) = 2Ni(r) + CO_2(k)$$

$$\Delta_{pu}G_3^o(T) = +86 - 0{,}192T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (3)$$



$$2NiO(r) + 2Zn(r) = 2Ni(r) + 2ZnO(r)$$

$$\Delta_{pu}G_5^o(T) = -217 + 0{,}012T \text{ (kJ.mol}^{-1}) \quad (5)$$

■ Phản ứng (5) = (4) - (1) chỉ liên quan đến các pha ngưng tụ, từ đó $\mathcal{A}_5(T) = -\Delta_{pu}G_5^0(T)$. Chúng ta sẽ rút ra từ đó cân bằng ở nhiệt độ $T = 500$K. Ở nhiệt độ này, $\Delta_{pu}G_5^0(T) = -211\text{kJ.mol}^{-1}$ nên $\mathcal{A}_5 > 0$.

Bốn chất rắn không thể cùng tồn tại, phản ứng (4) là hoàn toàn. Phản ứng kết thúc khi chất phản ứng thiếu đã bị tiêu thụ hoàn toàn. Với sự có mặt của lượng dư niken oxit, tất cả kẽm có mặt đều bị oxi hóa thành ZnO.

Hệ cuối như vậy được lập bởi NiO(r) và Ni(r), các pha ở cân bằng với oxi theo phản ứng (1) và bởi ZnO(r). Với giá trị $\Delta_{pu}G_1^0(500) = -385\text{kJ.mol}^{-1}$, áp suất của O_2 là áp suất ăn mòn niken ở nhiệt độ này. Giá trị của nó, rút ra từ phương trình **(VII.10)** là :

$$P_{O_2cb} = P_{am\ Ni\ 500} = 6,7.10^{-41}\ \text{bar}.$$

■ Phản ứng (3) = (2) – (1) phụ thuộc vào áp suất riêng phần của CO_2, vì $K_3^0 = \frac{P_{CO_2}}{p^0}$. Ở nhiệt độ $T = 500$K, $\Delta_{pu}G_3^0$ bằng $-10\ \text{kJ.mol}^{-1}$, dẫn đến áp suất cân bằng $P_{CO_2\ cb} = 11,1$ bar.

Với sự có mặt của cacbon và niken oxit, sự khử oxit này chưa xảy ra. Cân bằng (1) được giữ vì NiO và Ni cùng tồn tại, áp suất oxi của hệ giống như trường hợp trên :

$$P_{O_{2cb}} = P_{am Ni\ 500} = 6,7.10^{-41}\ \text{bar}$$

Nếu lượng đầu của cacbon không đủ để P_{CO_2} đạt được giá trị cân bằng thì nó được tiêu thụ hoàn toàn. Nếu lượng đầu này đủ, ba chất rắn NiO, Ni và C cùng tồn tại ở cân bằng với một pha khí trong đó các áp suất riêng của O_2 và CO_2 là các áp suất cân bằng P_{O_2cb} và P_{CO_2cb} ; ba hệ thức (1), (2) và (3) được thỏa mãn đồng thời. Kết quả này có thể được khái quát hóa :

Trong quá trình khử oxit Ox_1 bằng chất khử Kh_2, áp suất của oxi là áp suất ăn mòn P_{O_2cb} của Kh_1.

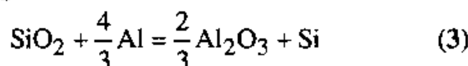
Áp dụng 3

Các đại lượng mol chuẩn (entanpi tạo thành $\Delta_{tt}H^0$, entropi tuyệt đối S^0) của nhôm, silic và các oxit của chúng được chỉ ra dưới đây, với nhiệt độ so sánh $T = 298$K.

hợp chất	O_2 (k)	Al(r)	Al_2O_3 (r)	Si(r)	SiO_2 (r)
$\Delta_{tt}H^0$ (kJ.mol^{-1})	0	0	−1676	0	−910,7
S^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	28,4	50,9	18,8	41,5

1) *Với $T < 1400$K, thiết lập các phương trình $\Delta_{pu}G_1^0(T)$ và $\Delta_{pu}G_2^0(T)$ của sự oxi hóa nhôm và silic, quy về sự kết hợp với một mol oxi.*

2) *Tính giá trị bằng số entanpi tự do $\Delta_{pu}G_3^0$ của phản ứng, ở $T = 1000$K :*



$$SiO_2 + \frac{4}{3}Al = \frac{2}{3}Al_2O_3 + Si \qquad (3)$$

Và như vậy, sẽ chứng minh rằng không nên nấu chảy nhôm trong một chén nung bằng silic.

3) *Đánh giá giá trị số của áp suất oxi tối thiểu cần thiết ở $T = 1400$K để bắt đầu xảy ra sự oxi hóa :*

a) *của nhôm nguyên chất ;*

b) *của hợp kim Fe - Al có hoạt độ của nhôm bằng 10^{-2}.*

Số liệu :

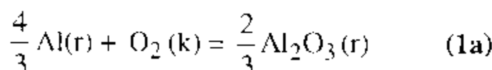
$\Delta_{nc}H^0(Al) = 10,8\ (\text{kJ.mol}^{-1})$; $T_{nc}(Al) = 932$K ; $T_{nc}(Si) = 1410$K.

(Theo Ecole Centrale, P', 1984.)

1) Phương pháp tính toán trình bày ở *áp dụng* 1 dẫn đến các phương trình sau ($\Delta_{pu}G^o$ tính bằng $kJ.mol^{-1}$) :

■ *đối với cặp* Al_2O_3 / Al

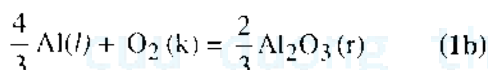
• $T \in [300 ; 932]$:



$$\frac{4}{3}Al(r) + O_2(k) = \frac{2}{3}Al_2O_3(r) \qquad \textbf{(1a)}$$

$$\Delta_{pu}G^o_{1a}(T) = -1117 + 0{,}2089T$$

• $T \in [932 ; 1400]$:



$$\frac{4}{3}Al(l) + O_2(k) = \frac{2}{3}Al_2O_3(r) \qquad \textbf{(1b)}$$

$$\Delta_{pu}G^o_{1b}(T) = -1132 + 0{,}2244T$$

■ *đối với cặp* SiO_2 / Si

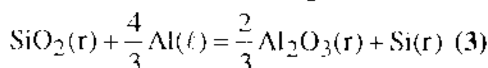
$T \in [300 ; 1400]$:



$$Si(r) + O_2(k) = SiO_2(r) \qquad \textbf{(2)}$$

$$\Delta_{pu}G^o_2(T) = -910{,}7 + 0{,}1823T$$

2) Ở $T = 1000K$, nhôm là chất lỏng nên :



$$SiO_2(r) + \frac{4}{3}Al(\ell) = \frac{2}{3}Al_2O_3(r) + Si(r) \quad \textbf{(3)}$$

Vì (3) = (1b) - (2) , có :

$$\Delta_{pu}G^o_3(T) = \Delta_{pu}G^o_{1b}(T) - \Delta_{pu}G^o_2(T)$$

$$= -221{,}1 + 0{,}0421T\,(kJ.mol^{-1})$$

tức là, với $T = 1000K$:

$$\Delta_{pu}G^o_3(1000) = -179{,}0\ kJ.mol^{-1}\,.$$

tức là : $K^o_3 = \exp -\dfrac{\Delta_{pu}G^o_3(T)}{R.T} = 2{,}2.10^9$

Sự ăn mòn silic xảy ra hoàn toàn.

3) Sự oxi hóa nhôm được mô tả bởi (1*b*). Ái lực của hệ khi đó là :

$$\mathcal{A}_{1b}(T) = -\Delta_{pu}G^o_{1b}(T) - RT.\ln\frac{\left[a_{Al_2O_3}\right]^{2/3}}{\left[a_{Al}\right]^{4/3}.a_{O_2}}$$

$$= -\Delta_{pu}G^o_{1b} + RT.\left[\frac{4}{3}\ln a_{Al} + \ln\frac{p_{O_2}}{p^o}\right]$$

Ở cân bằng : $\mathcal{A}_{1b}(T) = 0$.

và :

$$p_{O_2cb} = p^o.\exp\left[\frac{-1132 + 0{,}2244T}{8{,}314.10^{-3}T} - \frac{4}{3}\ln a_{Al}\right]$$

a) Với Al nguyên chất ở 1400K :

$a_{Al} = 1$ dẫn tới : $\boldsymbol{p_{O_2cb} = 3{,}1.10^{-31}}$ **bar**

b) Với hợp kim ở 1400K :

$a_{Al} = 10^{-2}$ dẫn tới : $\boldsymbol{p_{O_2cb} = 1{,}4.10^{-28}}$ **bar**

➤ **Luyện tập : BT 4, 5, 6 và 7.**

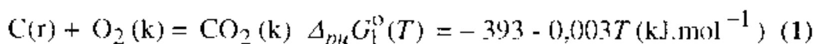
3.2.4. Sự tồn tại đồng thời nhiều oxit của cùng một nguyên tố

3.2.4.1. Tính bền của cacbon và các oxit của nó

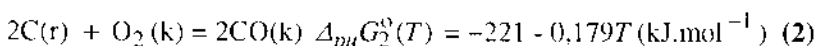
Các phản ứng oxi hóa của cacbon tỏ ra đặc biệt đơn giản, vì không xảy ra một thay đổi nào (về trạng thái hay về cấu trúc của các hợp chất), và xảy ra ở một khoảng nhiệt độ rộng.

Graphit, dạng chuẩn của cacbon, là chất rắn, còn oxi cùng các oxit của cacbon là khí.

Quy về một mol O_2 , hai phản ứng oxi hóa của graphit được viết :



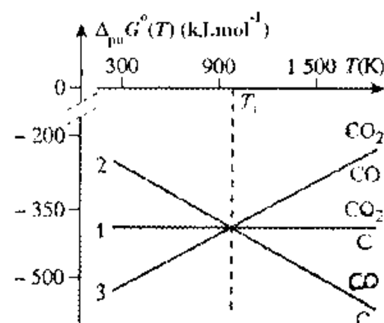
$$C(r) + O_2(k) = CO_2(k) \quad \Delta_{pu}G^o_1(T) = -393 - 0{,}003T\,(kJ.mol^{-1}) \quad \textbf{(1)}$$



$$2C(r) + O_2(k) = 2CO(k) \quad \Delta_{pu}G^o_2(T) = -221 - 0{,}179T\,(kJ.mol^{-1}) \quad \textbf{(2)}$$

Phù hợp với các kết luận của *mục* 2.2.1, hàm $\Delta_{pu}G^o_1(T)$ thực tế là không phụ thuộc vào nhiệt độ ($\Delta\nu_1(k) = 0$), trong khi hàm $\Delta_{pu}G^o_2(T)$ giảm khi nhiệt độ tăng ($\Delta\nu_2(k) = 1$) ; các biểu thức bằng số của chúng sẽ được thiết lập *ở bài tập* 1.

Các đường **1** và **2** biểu thị các hàm này, cắt nhau ở 980K (*tư liệu* 21).



Tư liệu 21. *Giản đồ Ellingham của cacbon và các oxit của nó.*

■ Có một phản ứng thứ ba liên kết các cấu tử thể khí với nhau :



$$2CO(k) + O_2(k) = 2CO_2(k) \qquad \Delta_{pu}G_3^o(T) \qquad (3)$$

Với $\Delta v_3(k) = -1$, $\Delta_{pu}S_3^o(T) < 0$ và hàm $\Delta_{pu}G_3^o(T)$ tăng khi T tăng.

Vì phản ứng (3) là một sự tổ hợp tuyến tính của hai phản ứng khác:

$$\Delta_{pu}G_3^o(T) = 2\Delta_{pu}G_1^o(T) - \Delta_{pu}G_2^o(T)$$

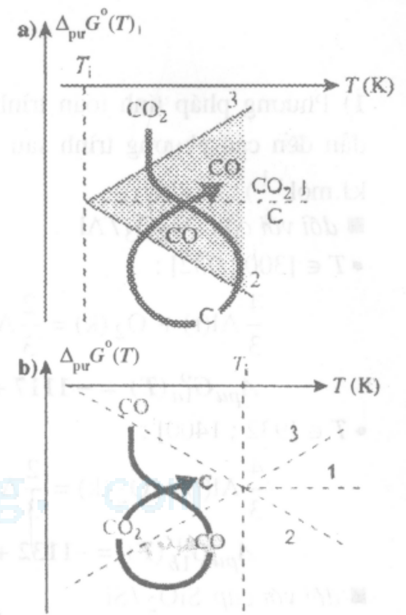
nên cả đường cong **3** cũng đi qua điểm giao nhau của các đường **1** và **2** (*tư liệu* 21). Nhiệt độ $T_i \approx 980K$ là nhiệt độ đặc thù của hệ : ở nhiệt độ này, bốn cấu tử O_2, C, CO và CO_2 ở cân bằng .

Với $T > T_i$, sự oxi hóa cacbon đưa đến tạo thành monooxit CO trong các điều kiện được mô tả bởi đường **2**, và không tạo thành đioxit CO_2 kém bền hơn về mặt nhiệt động : $\Delta_{pu}G_2^o(T) < \Delta_{pu}G_1^o(T)$ (*tư liệu* 22a). Sự phá vỡ cân bằng (2) ở nhiệt độ T đã cho, kéo theo sự biến mất toàn bộ cacbon đường 1, mà với nó lẽ ra cân bằng (1) phải được thiết lập, không tồn tại trong thực tế. Chỉ có sự oxi hóa của CO thành CO_2 mà đường **3** mô tả là có thể quan sát được.

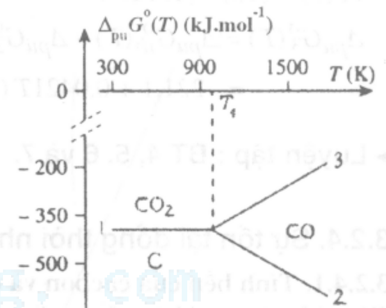
Sự khử CO_2 được tiến hành một cách đối xứng ở hai giai đoạn, đầu tiên là sự tạo thành CO rồi đến tạo thành C.

• Với $T < T_i$, sự oxi hóa cacbon trực tiếp tạo thành đioxit CO_2, lần này bền hơn về mặt nhiệt động : $\Delta_{pu}G_1^o(T) < \Delta_{pu}G_2^o(T)$ so với monooxit CO (*tư liệu* 22b). Đường **2** thực tế không có ý nghĩa vật lí. Ngược lại, sự khử CO_2 thành CO (đường **3**) hay thành C (đường cong **1**) dẫn đến sự tạo thành graphit. Như vậy CO là không bền ; ở $T < 980K$, nó tự phân hóa (*tư liệu* 22b).

Miền tồn tại của mỗi một trong ba phần tử được giới hạn bằng các đoạn thẳng đặc trưng của các phản ứng oxi hóa - khử có ý nghĩa vật lí (*tư liệu* 23).

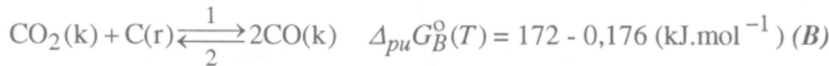


Tư liệu 22. *Biểu đồ Ellingham của cacbon và các oxit của nó với chỉ dẫn các miền tính bền của CO :*
a) với $T > T_i$
b) với $T < T_i$.



Tư liệu 23. *Các miền ổn định của cacbon và các oxit.*

■ Một phản ứng đặc thù liên kết ba cấu tử chứa cacbon : đó là **phản ứng Boudouard**, kí hiệu là **(B)** :



$$CO_2(k) + C(r) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 2CO(k) \qquad \Delta_{pu}G_B^o(T) = 172 - 0{,}176 \text{ (kJ.mol}^{-1}) \ \mathbf{(B)}$$

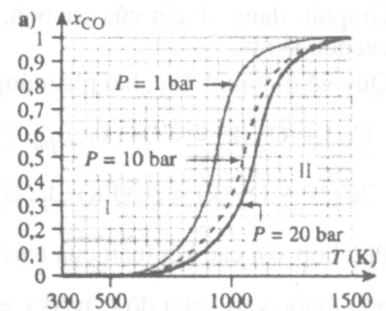
được suy ra từ các phản ứng oxi hóa cacbon : (*B*) = (2) - (1). Cân bằng Boudouard có biến độ $v = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2$ nên hệ hoàn toàn được xác định bằng việc cố định hai thông số, chẳng hạn *P* và *T*. Các áp suất riêng, P_{CO} và P_{CO_2} được suy ra từ đó, nhiệt độ T_i là nhiệt độ nghịch đảo của cân bằng này ; thực tế ở T_i, $\Delta_{pu}G_1^o(T_i) = \Delta_{pu}G_2^o(T_i)$, nên $\Delta_{pu}G_B^o(T_i) = 0$.

Cân bằng Boudouard có thể được biểu diễn theo phần mol của cacbon monooxit, $x_{CO} = \dfrac{P_{CO}}{P}$:

$$K_B(T) = \frac{P_{CO^2}}{P_{CO_2} \cdot p^o} = \frac{x_{CO^2}}{(1 - x_{CO})} \cdot \frac{p}{p^o}$$

Vì K_B chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, nên các hàm $x_{CO} = f(T)$ ở *P* cố định, và các hàm $x_{CO} = g(P)$ ở *T* cố định. Về phương diện công nghiệp, có thể biểu diễn sự tiến hóa của chúng theo hàm của :

• Nhiệt độ *T* : các giản đồ đẳng áp được thiết lập với một áp suất *P* đã cho (*tư liệu* 24a).



Tư liệu 24. *a) Mol riêng phần CO trong cân bằng Boudouard theo biểu thị đẳng áp.*

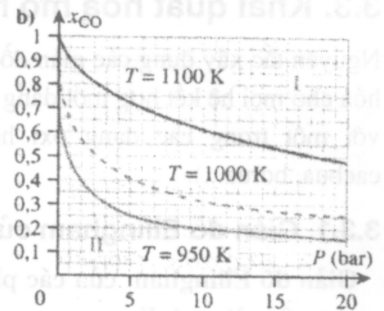
• Áp suất P : các giản đồ đẳng nhiệt được vẽ với một nhiệt độ T đã cho (*tư liệu* 24b).

Các đồ thị $x_{CO} = f(T)$ và $x_{CO} = f(P)$ chỉ ra rằng sự tạo thành cacbon monooxit CO là thuận lợi ở nhiệt độ cao và áp suất thấp, theo các định luật Van't Hoff và Le Chatelier là phù hợp với tính chất thu nhiệt và sự tăng entropi của cân bằng (*B*) ($\Delta_{pu}H^o_B$ và $\Delta\nu_B(k)$ đều là dương). Mỗi đồ thị chia mặt bằng thành hai miền :

• **Miền I** : cacbon monooxit dư thừa so với trạng thái cân bằng nên phản ứng (*B*) bị chuyển dịch theo chiều **2** ; CO như vậy là không bền ở miền này và tự phân hóa.

• **Miền II** : cacbon monooxit ở đây là thiếu so với trạng thái cân bằng. Hệ CO - CO_2 là bền ở miền này khi không có cacbon, nếu không thì phản ứng Boudouard theo chiều **1** đảm bảo sự trở lại cân bằng.

Trong thực tiễn, sự phân hóa CO là một phản ứng rất chậm ; cacbon monooxit có khả năng giả bền có thể tồn tại với lượng đáng kể ở mọi nhiệt độ ; từ đó nó được sử dụng trong công nghiệp luyện kim trong lò cao ($T \in$ [1600 ; 2000K]) và các rủi ro gây ngạt vì sự có mặt của nó ở xung quanh (độc tính rất cao của CO là do khả năng phản ứng hóa học rất lớn của nó do tính bazơ Lewis gây ra).

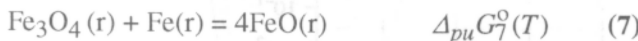


Tư liệu 24.b) *Phần mol CO trong cân bằng Boudouard theo biểu thị đẳng nhiệt*

3.2.4.2. Tính bền của sắt và các oxit sắt

Khi có oxi, sắt tạo thành ba oxit : vustit FeO, manhetit Fe_3O_4 và hematit Fe_2O_3. Giản đồ Ellingham đầy đủ của sắt và các oxit sắt sử dụng sáu cặp Ox_i / Kh_i khác nhau : FeO/Fe **(1)**, Fe_3O_4/Fe **(2)**, Fe_2O_3/Fe **(3)**, Fe_3O_4/FeO **(4)**, Fe_2O_3/FeO **(5)** và Fe_2O_3/Fe_3O_4 **(6)**.

Các đồ thị $\Delta_{pu}G^o_i$(T) (i = **1**... **6**), mà các biểu thức tương ứng sẽ được lập ở *bài tập* 9, đã được vẽ (ở *tư liệu* 25a). Các đường **1, 2** và **4** cắt nhau ở cùng điểm *I*. Ở nhiệt độ $T_i \approx$ 843K, ba pha rắn Fe, FeO và Fe_3O_4, có cân bằng từng đôi với oxi, nằm trong cân bằng :



$$Fe_3O_4\,(r) + Fe(r) = 4FeO(r) \qquad \Delta_{pu}G^o_7(T) \qquad (7)$$

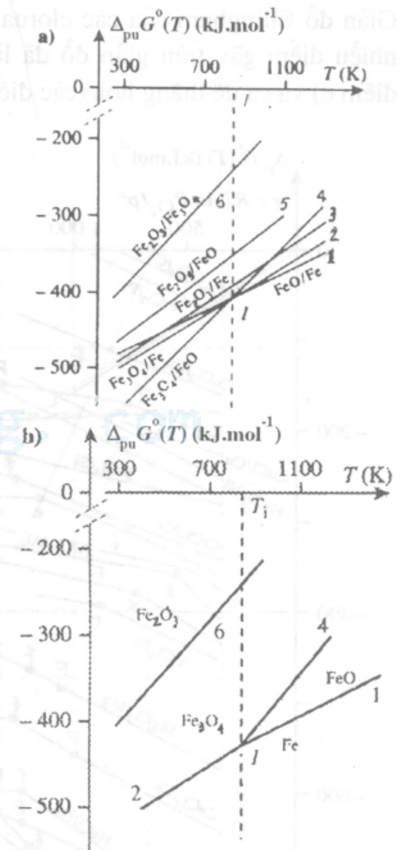
Cân bằng (7) là bất biến, điểm giao nhau (hay *điểm ba) I* là một điểm cố định của hệ.

Phương pháp được triển khai ở *mục* 3.2.4.1. cho phép xác định miền ổn định của sắt và các oxit sắt khi xem xét vị trí tương đối của các đường oxi hóa - khử khác nhau (*tư liệu* 56) :

■ Ở bất kì nhiệt độ nào, sự khử hematit Fe_2O_3 bao giờ cũng cho manhetit Fe_3O_4 trước tiên (giống như đã nói ở *mục* 3.2.4.1., các đường cong **3** và **5** bao gồm giữa đường **6** và tổng hợp của đường **1** và **2** không tương ứng với thực tế). Sản phẩm khử manhetit sau đó tùy theo nhiệt độ mà khác đi.

■ Với $T > T_i$, sự khử Fe_3O_4 lúc đầu cho vustit FeO (đường cong **4**), sau đó là sắt kim loại (đường cong **1**). Ngược lại, sự oxi hóa sắt thành sắt (III) tiến hành qua ba giai đoạn : tạo thành FeO, sau đó Fe_3O_4, và cuối cùng là Fe_2O_3.

■ Với $T < T_i$, oxit Fe_3O_4 bị khử trực tiếp thành sắt (đường **2**). Oxit FeO không bền ở thấp hơn T_i : phân hóa thành Fe_3O_4 và Fe.



Tư liệu 25. *Biểu đồ Ellingham của sắt và các oxit sắt :*
a) các đường oxi hóa ;
b) các miền ổn định.

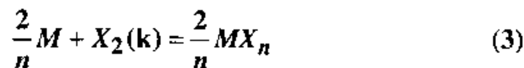
➤ **Luyện tập : BT 9.**

3.3. Khái quát hóa mô hình Ellingham

Nguyên tắc xây dựng các giản đồ Ellingham của các oxit có thể khái quát hóa cho mọi hệ kết hợp một dạng khử, thông thường nhất là một đơn chất, với một trong các dạng oxi hóa (hiđrua, halogenua, sunfua, nitrua, cacbua, borua...).

3.3.1. Giản đồ Ellingham của các halogenua

Giản đồ Ellingham của các phản ứng oxi hóa bằng halogen được quy về một mol X_2 :

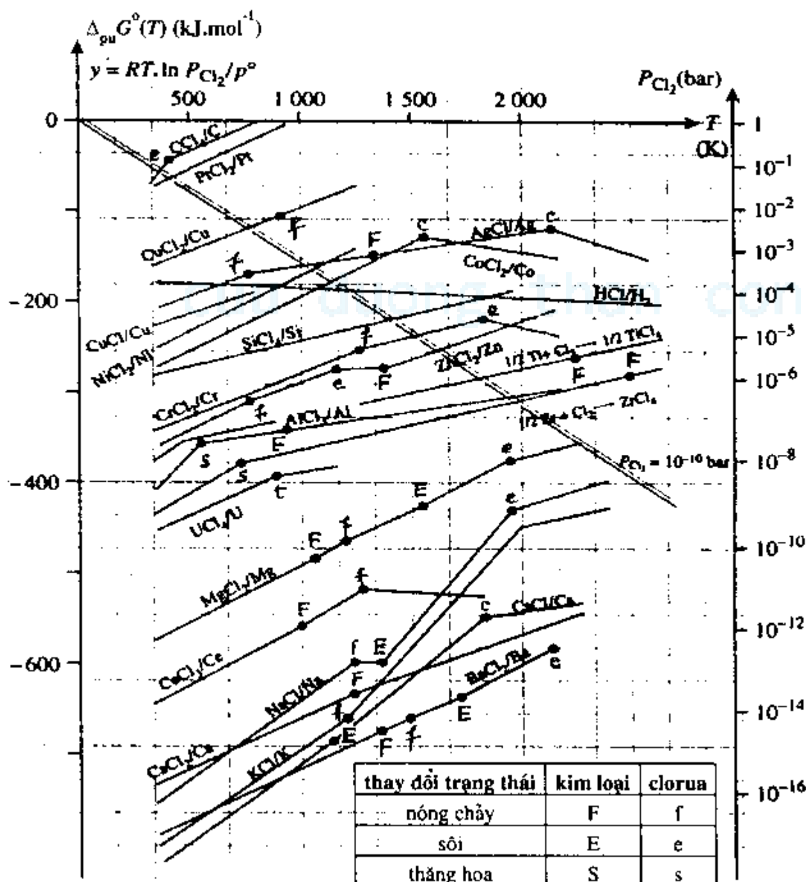


$$\frac{2}{n}M + X_2(\text{k}) = \frac{2}{n}MX_n \qquad (3)$$

ở trường hợp cá biệt này, n trùng với số oxi hóa của đơn chất trong halogenua.

Nếu như, về nguyên tắc phản ứng (3) có thể xảy ra đối với tất cả các halogen thì, trong thực tế, chỉ những phản ứng với clo là đem lại lợi ích như trong trường hợp các oxit : các florua chỉ được dùng trong trường hợp urani, các bromua và iođua dễ dàng chuyển hóa thành các clorua do tác động của clo.

Giản đồ Ellingham của các clorua được cho ở *tư liệu* 26. Sự có mặt của nhiều điểm gãy trên giản đồ đã làm nổi bật khuynh hướng dễ sôi (các điểm e) và cả dễ thăng hoa (các điểm s) của các clorua so với các oxit.



thay đổi trạng thái	kim loại	clorua
nóng chảy	F	f
sôi	E	e
thăng hoa	S	s

Tư liệu 26. *Giản đồ Ellingham của các clorua.*

Nhiều clorua tồn tại ở trạng thái khí, bốn cấu tử của phản ứng khử clorua bằng đơn chất đều rất hiếm khi cùng ở trạng thái ngưng tụ.

Như vậy phản ứng tựa như phản ứng được xét ở *mục* 3.2.2.2. đối với các oxit.

Giống như đối với các oxit (*tư liệu* 13), áp suất ăn mòn bởi clo P_{Cl_2} ở một điểm nào đó của biểu đồ được đọc trực tiếp trên bản tính tương ứng (*tư liệu* 26) bằng cách kéo dài đoạn thẳng nối điểm này với gốc tọa độ.

▸ **Luyện tập : BT 10.**

3.3.2. Giản đồ Ellingham của các sunfua

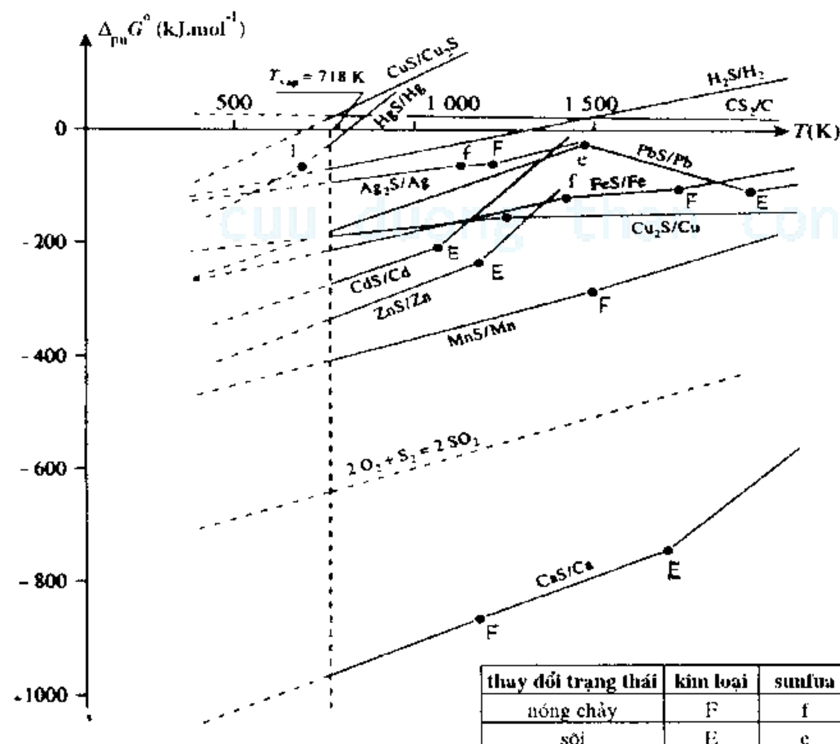
Giản đồ Ellingham ngụ ý rằng hai thành viên của cặp oxi hóa - khử theo đường khô phải được liên kết qua trung gian là một chất khí.

Giản đồ Ellingham của lưu huỳnh chỉ có ý nghĩa ở phía trên nhiệt độ sôi của nó (T_s = 718K) mà trạng thái chuẩn là phân tử lưu huỳnh S_2 .

Các giản đồ Ellingham liên quan đến các phản ứng oxi hóa bằng lưu huỳnh S_2 và quy về một mol lưu huỳnh S_2 :

$$2\frac{x}{y}M + S_2(k) = \frac{2}{y}M_xS_y \qquad \Delta_{pu}G_4^0 \qquad (4)$$

Ngược với các clorua, các sunfua khó nóng chảy, nhiệt độ nóng chảy của chúng thường là trên 1000K (trừ CS_2 và H_2S). Trừ các sunfua kiềm thổ rất bền (*tư liệu* 27), các giá trị của $\Delta_{pu}G_4^0$ ít quan trọng đối với các sunfua khác ; chúng nhỏ hơn nhiều so với các giá trị $\Delta_{pu}G_1^0$ của các oxit tương ứng. Vì thế, sự khử sunfua là tương đối dễ. Các phản ứng ở đây là giữa các cấu tử đều ở trạng thái ngưng tụ (*xem* §3.2.1.1.), và xảy ra hoàn toàn.



thay đổi trạng thái	kim loại	sunfua
nóng chảy	F	f
sôi	E	e

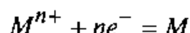
◀ **Tư liệu 27.** *Giản đồ Ellingham của các sunfua.*

4 Ứng dụng công nghiệp

4.1. Luyện kim

4.1.1. Phương pháp luận

Việc điều chế một kim loại, nguyên tố có độ âm điện nhỏ hoặc trung bình, được thực hiện bằng cách khử một trong các dẫn xuất của nó trong đó kim loại ở mức oxi hóa dương :



$$M^{n+} + ne^- = M$$

Tùy từng trường hợp, các electron được cung cấp hoặc theo phương pháp hóa học bằng cách chuyển từ một hợp chất khác, hoặc theo phương pháp điện hóa.

Loại phương pháp thứ nhất liên quan chủ yếu đến các kim loại có độ âm điện trung bình (các kim loại thuộc khối *d* và *p*). Việc khử oxi hóa xảy ra theo đường khô. Vì những lí do thực tiễn, các phản ứng thường xảy ra ở nhiệt độ cao ; kim loại thường thu được ở trạng thái lỏng, đôi khi ở trạng thái khí, từ đó mà danh từ **sự khử nhiệt** được dùng cho loại chế biến này.

Loại phương pháp thứ hai đặc biệt liên quan đến các kim loại có tính dương điện mạnh (các kim loại thuộc khối *s* và Al), khó khử (*xem chương* 9). Năng lượng được cung cấp bởi dòng điện, từ đó có tên gọi **sự khử điện hóa.**

4.1.2.Chọn chất khử công nghiệp

Mặc dù giản đồ Ellingham đem lại nhiều chỉ dẫn quý về việc lựa chọn các điều kiện nhiệt động tốt nhất, nó cũng chỉ là một phần trong việc xác định quá trình công nghệ cần thực hiện trong việc khử kim loại.

Công nghiệp cũng còn tính đến :

- **Các khía cạnh về động học** thuận tiện cho khả năng sinh lợi của các thiết bị bằng cách cải thiện nhịp độ sản xuất (các phản ứng rắn - khí, hoặc nếu thiếu thì rắn - lỏng bao giờ cũng nhanh hơn các phản ứng rắn - rắn).
- **Các khía cạnh hóa học** để dễ phân tích các pha có mặt ;
- **Các khía cạnh về kinh tế** nhằm giảm chi phí sản xuất cũng như đầu tư (thiết bị) và vận hành (tiêu thụ các chất phản ứng). Sự dung hòa giữa tất cả các thông số này nằm trong việc sử dụng các chất khử giá rẻ, tác động ở nhiệt độ đủ thấp để hạn chế các hao tổn điện năng, nhưng đủ cao để cho phản ứng được nhanh. Chính vì lí do đó mà các chất khử công nghiệp thông dụng chủ yếu là **cacbon C, cacbon oxit CO và hiđro H_2**. Chúng đều cho sản phẩm oxi hóa thể khí (CO, CO_2 hay H_2O) do đó mà dễ tách loại.

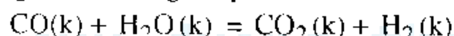
Hai chất khử trên cơ sở cacbon (C và CO) rẻ, nhưng lại có nguy cơ dẫn đến sự tạo thành cacbua kim loại, nhất là ở nhiệt độ cao. Hiđro không sinh ra phản ứng phụ (các hiđrua) nhưng lại đắt tiền : vì vậy, việc dùng nó chỉ hạn chế trong việc chế biến các kim loại dễ cho các cacbua.

Ba chất khử công nghiệp tương ứng với các cặp oxi hóa khử CO/C, CO_2/CO và H_2O/H_2. Giản đồ độ bền của cacbon và các oxit cacbon (tư liệu 23) chỉ ra rằng hiđro sẽ phải cạnh tranh với cacbon monooxit ở nhiệt độ thấp, và với cacbon ở nhiệt độ cao. Sự thay đổi bản chất của chất khử chứa cacbon thực hiện ở nhiệt độ T_1 = 980K (*tư liệu* 28), từ đó :

Về phương diện nhiệt động học, chất khử công nghiệp tốt nhất là các cacbon monooxit với T < 980K, cacbon với T > 980K.

Về phương diện động học, vấn đề phức tạp hơn, vì sự chậm chạp của phản ứng phân hóa của cân bằng Boudouard cho phép sự có mặt của CO ở trên 980K nhiều.

Sự cạnh tranh giữa các cặp oxi hóa - khử CO_2/CO và H_2O/H_2 thể hiện bởi cân bằng mang tên cân bằng chuyển hóa CO :



$$CO(k) + H_2O(k) = CO_2(k) + H_2(k)$$

có đặc trưng là nhiệt độ chuyển hóa gần $1{,}1.10^3$ K (*tư liệu* 28) :

Cacbon monooxit là chất khử tốt hơn hiđro cho tới 1100K. Quá nhiệt độ này thì ngược lại.

▸ **Luyện tập : BT 11.**

4.2. Thí dụ về chế biến kim loại

4.2.1. Khử các oxit

4.2.1.1. Phân loại oxit

Theo giá trị entanpi tự do của phản ứng $\Delta_{pu}G_i^o(T)$, ở nhiệt độ T^o = 298K, của các cặp Ox_i/Kh_i đang xét (*tư liệu* 13), các oxit Ox_i khác nhau chia thành bốn loại :

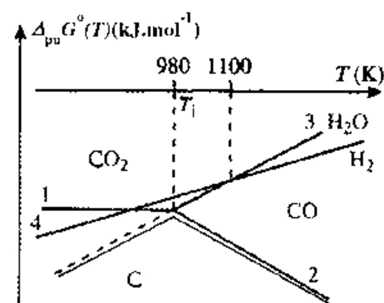
■ Các oxit loại (a) như của $\Delta_{pu}G_i^o(T^o) \geq -80 kJ.mol^{-1}$, tự phân li chỉ bằng sự nâng nhiệt độ.

■ Các oxit loại (b), với $\Delta_{pu}G_i^o(T) \in [-80 ; -400]$ kJ.mol^{-1}, bị khử hoàn toàn ở giai đoạn đơn chất bởi CO và H_2 ; sự khử xảy ra ở thấp hơn 1000K. CO nói chung là chất khử được dùng nhiều hơn cả.

■ Các oxit loại (c), với $\Delta_{pu}G_i^o(T^o) \in [-400 ; -800]$ kJ.mol^{-1} : khó khử bằng CO và H_2, dẫn tới các phản ứng thường là từng phần. Ngay cả khi nhiệt độ vượt quá 1000K, việc dùng CO vẫn được ưu tiên, H_2 thường dành cho việc chế tạo các kim loại dễ tạo cacbua.

■ Các oxit trơ loại (d), với $\Delta_{pu}G_i^o(T^o) < -800$ kJ.mol^{-1}, không khử được bằng CO và H_2. Điều chế kim loại theo phương pháp khô bằng nhiệt lượng cao cần đến các chất khử có tính dương điện cao. Ưu tiên dành cho các chất khử tác động ở trạng thái lỏng hoặc khí, như các kim loại kiềm thổ hay nhôm.

Các oxit loại (a) và (b) tương ứng với các kim loại ít khả năng phản ứng (các kim loại quý) và với độ oxi hóa cao của các nguyên tố chuyển tiếp. Các oxit loại (c) và (d) là oxit của các chất khử kim loại vì vậy rất hoạt động. Chúng được ghép thành nhóm theo chất khử được dùng (*tư liệu* 29).



Tư liệu 28. *So sánh các chất khử công nghiệp.*

Đường cong cho theo hàm nhiệt độ, tính chất của chất khử công nghiệp tốt nhất về phương diện các điều kiện nhiệt động.

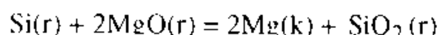
chất khử	oxit để khử
nhôm	BaO CaO Cr_2O_3 Co_3O_4 Fe_2O_3 MnO_2 SrO
cacbon	SiO_2 SnO_2 WO_3
cacbon monooxit	Fe_2O_3, Fe_3O_4 PbO ZnO
canxi	Al_2O_3 MgO V_2O_5
hiđro	GeO_2 In_2O_3 MoO_2, MoO_3 WO_2, WO_3
magie	B_2O_3 SiO_2
silic	MgO

Tư liệu 29. *Các chất khử công nghiệp của một vài oxit*

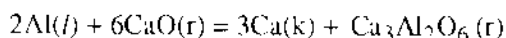
Sự khử bằng nhôm, canxi và magie được gọi tương ứng là nhiệt nhôm, nhiệt canxi và nhiệt magie.

4.2.1.2. Sự khử bằng nhiệt luyện

Sự chuyển sang pha hơi của các sản phẩm thuận tiện cho việc điều chế chúng, một số kim loại có tính khử mạnh được điều chế trong công nghiệp ở trạng thái hơi. Chẳng hạn trường hợp của magie và canxi theo các phản ứng :



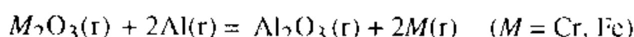
$$Si(r) + 2MgO(r) = 2Mg(k) + SiO_2(r)$$



$$2Al(l) + 6CaO(r) = 3Ca(k) + Ca_3Al_2O_6(r)$$

Cả hai hệ này, đều đơn biến, phụ thuộc vào áp suất của kim loại tạo thành. Trong thực tiễn, việc điều chế công nghiệp được làm dưới áp suất 10^{-3} bar, ở nhiệt độ 1430K đối với magie, 1470K đối với canxi, pha khí hình thành được rút ra dần dần.

Phương pháp nhiệt luyện còn được dùng trong những công việc không phải là điều chế. Chẳng hạn nhôm, chất khử rất tốt, được dùng để khử các oxit kim loại mà nhôm không tạo hợp kim (thí dụ crom hoặc sắt) : **phương pháp nhiệt nhôm** đôi khi được sử dụng để hàn các đường ray lại với nhau :

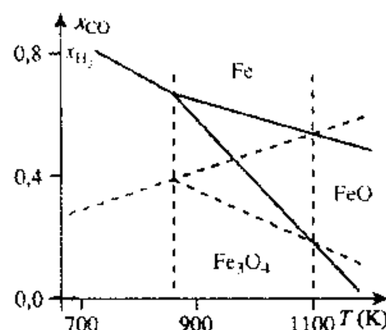


$$M_2O_3(r) + 2Al(r) = Al_2O_3(r) + 2M(r) \quad (M = Cr, Fe)$$

4.2.1.3. Sự khử trong lò cao

Theo giản đồ tính bền của các oxit sắt (*tư liệu* 25b), hematit Fe_2O_3 là oxit loại (b), manhetit Fe_3O_4 và vustit FeO thuộc loại (c). Như vậy là các oxit sắt có thể bị khử bằng CO và H_2.

Tập hợp các phản ứng khử các oxit sắt được trình bày trong một giản đồ, mang tên giản đồ Chaudron của các oxit sắt, nó là sự đặt chồng lên nhau đường oxi hóa CO (hay H_2) lên các đường Ellingham của các oxit sắt. Khi đó hệ được biểu diễn hoặc theo phần mol x_{CO} của chất khử (*tư liệu* 30), hoặc theo tỉ số $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ (hay $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$).



Tư liệu 30. *Các biểu đồ Chaudron của các oxit sắt : Các đường kẻ liền tương ứng với cặp H_2O/H_2, các đường chấm gạch ứng với cặp CO_2/CO.*

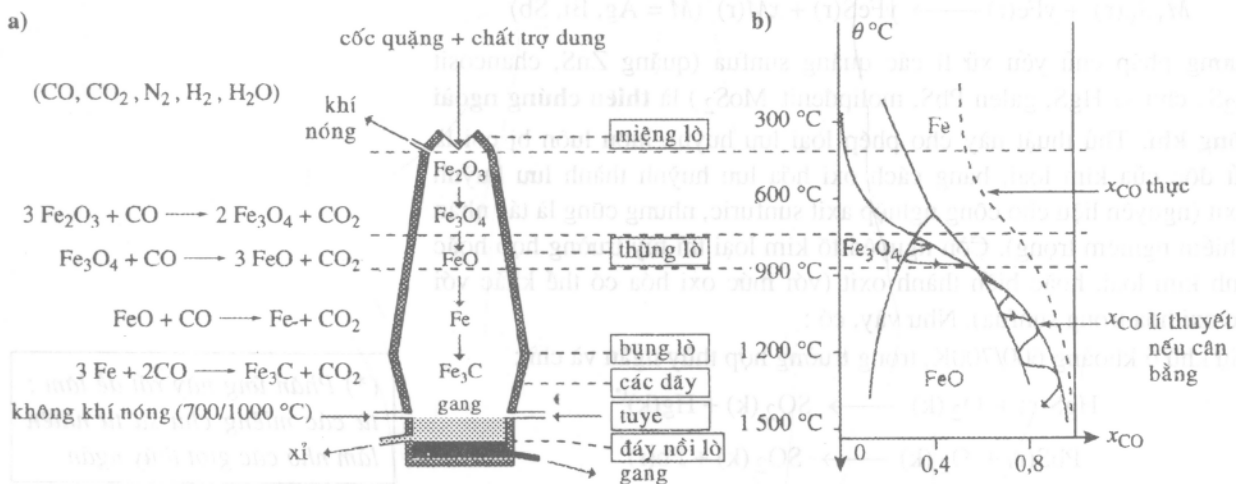
Dù với chất khử nào, sự khử hematit trong manhetit cũng là hoàn toàn, các giai đoạn khử khác là cân bằng. Hai hệ có một điểm ba ở nhiệt độ 843K, tại đó Fe, FeO và Fe_3O_4 là ở cân bằng.

Nhiệt độ 1100K đặc trưng cho sự nghịch đảo của cân bằng chuyển hóa CO bởi H_2O, là nhiệt độ tới hạn đối với các giản đồ Chaudron, vì các đường cong đồng đẳng giao nhau ở đây. Hiđro là chất khử tốt hơn CO ở trên 1100K được thể hiện bởi $x_{H_2} < x_{CO}$ trên các nhánh của cân bằng.

Việc sử dụng giản đồ Chaudron cho phép giải thích sự điều chế sắt trong lò cao. Trong thực tế, lò cao luyện ra gang là hợp kim sắt và cacbon, dùng nguyên trạng hoặc được tinh luyện để sản xuất sắt và chủ yếu là thép. Các quặng được dùng không phải chỉ chứa các oxit sắt, mà còn chứa khoáng sét hay silic và các oxit mangan, silic, canxi, photpho cũng như một số sunfua theo các tỉ lệ khác nhau tùy theo nguồn gốc của quặng. Các tạp chất được khử hoặc được loại bỏ bằng cách xử lí thích hợp không nói tới ở đây.

Công nghệ lò cao nằm ngoài chương trình, chỉ có nguyên tắc vận hành của nó được trình bày ở đây. Chỉ hạn chế ở sự khử oxit sắt và sự tạo thành gang, cơ sở của việc chế tạo thép sau này. Để đơn giản hóa, ta giả định quặng đưa vào chỉ chứa sắt (III) oxit Fe_2O_3.

Quặng Fe_2O_3, than cốc C và chất trợ dung (sản phẩm được đưa vào để thải tạp chất đi kèm theo quặng) được cho vào *miệng lò* (*tư liệu* 31a). Không khí nóng (700/1000 °C) được đưa vào qua các tuye đảm bảo than cốc cháy sinh ra chủ yếu là cacbon monooxit ở mức các *dãy*. Trong lòng lò cao khi đó diễn ra các phản ứng khử các oxit cho phép thu được sắt ở mức *bụng lò*. Sắt cũng phản ứng với cacbon monooxit để cho *xementit* Fe_3C, cấu tử chính của gang. Gang lỏng, được loại bỏ các tạp chất còn tụ tập trong *xỉ lò* bớt đặc hơn, được thu hồi ở đáy nồi lò. Trong quá trình chuyển động lên, khí nghèo dần cacbon monooxit và giàu cacbon dioxit lên ; được thu hồi trên đường ra và được sử dụng trong các thiết bị trao đổi nhiệt để đốt nóng sơ bộ không khí đưa vào lò cao.



Tư liệu 31. *Lò cao : a) sơ đồ nguyên tắc ; b) sự tiến triển của các cân bằng khử.*

Các giản đồ lí thuyết của Boudouard và Chaudron đã được vẽ (*tư liệu* 31b) song song với sơ đồ lò cao để thấy rõ sự thay đổi của nhiệt độ trong hệ. Thành phần lí thuyết của hỗn hợp khí thu được với giả định về sự xen kẽ của các lớp quặng với các lớp than cốc. Tuy nhiên, sự chậm chạp của các phản ứng đưa đến một tỉ lệ phần trăm thực (đường chấm gạch) cacbon monooxit cao hơn một cách rõ rệt so với dự kiến của nhiệt động học.

4.2.2. Khử halogenua

Cặp HCl/H_2 sử dụng chất khử thể khí duy nhất được xếp rất cao trong giản đồ Ellingham của các clorua (*tư liệu* 26). Hiđro là một chất khử kém, nó chỉ khử được một vài clorua (*tư liệu* 32).

Các phản ứng tiến hành theo phương pháp nhiệt luyện. Chẳng hạn các kim loại ở cột **4** (M = Ti, Zr, Hf) thu được bằng phương pháp nhiệt magie do tác động của magie đối với clorua MCl_4 ở thể khí. Sau đó phải tách riêng rẽ hai sản phẩm của phản ứng là clorua $MgCl_2$ và kim loại M. Florua duy nhất được sử dụng là UF_4. Sự khử bằng magie hay canxi thực hiện ở 900K với sự tạo thành urani kim loại và florua MF_2.

➤ **Luyện tập : BT 12.**

chất khử	clorua cần khử
canxi	$CsCl$ $RbCl$ UF_4
hiđro	$NbCl_5$, $NbCl_4$ $SiHCl_3$, $SiCl_4$ $TaCl_5$
magie	$BeCl_2$ $HfCl_4$ $TiCl_4$ UF_4 $ZrCl_4$
natri	$TiCl_4$

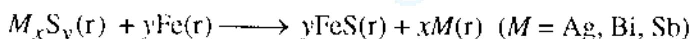
Tư liệu 32. *Các chất khử công nghiệp của một số clorua.*

4.2.3. Xử lí các sunfua

Lưu huỳnh là chất đồng đẳng trên oxi, nên ta có thể trông chờ sự giống rõ rệt giữa các giản đồ Ellingham của các oxit và của các sunfua. Nhưng không hề có điều này vì hai lí do :

- theo vị trí của cặp H_2S/H_2 (*tư liệu* 27), hiđro, như trong trường hợp các clorua, là một chất khử tồi đối với các sunfua kim loại ;
- ngược lại với oxit cho hai sản phẩm oxi hóa thể khí, cacbon chỉ dẫn tới sự tạo thành một hợp chất duy nhất là CS_2, chất này dễ phân huỷ để giải phóng lưu huỳnh.

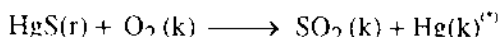
Các phản ứng nhiệt luyện rõ ràng là khả dĩ nhưng với số lượng hạn chế. Chỉ được làm sạch bằng cách loại bạc sunfua Ag_2S, bitmut sunfua Bi_2S_3 và antimon sunfua Sb_2O_3 với một kim loại dương điện hơn, như sắt :



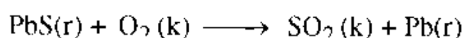
$$M_xS_y(r) + yFe(r) \longrightarrow yFeS(r) + xM(r) \quad (M = Ag, Bi, Sb)$$

Phương pháp chủ yếu xử lí các quặng sunfua (quặng ZnS, chancosit Cu_2S, chu sa HgS, galen PbS, molipđenit MoS_2) là **thiêu chúng ngoài không khí**. Thủ thuật này cho phép loại lưu huỳnh luôn luôn bị coi là chất độc của kim loại, bằng cách oxi hóa lưu huỳnh thành lưu huỳnh đioxit (nguyên liệu cho công nghiệp axit sunfuric, nhưng cũng là tác nhân ô nhiễm nghiêm trọng). Còn nguyên tố kim loại thì tùy trường hợp hoặc thành kim loại, hoặc biến thành oxit (với mức oxi hóa có thể khác với mức oxi hóa trong sunfua). Như vậy, có :

■ Sự khử ở khoảng 600/700K, trong trường hợp thủy ngân và chì :



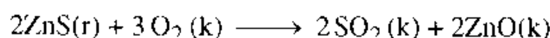
$$HgS(r) + O_2(k) \longrightarrow SO_2(k) + Hg(k)^{(*)}$$



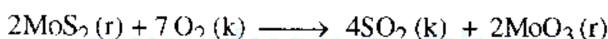
$$PbS(r) + O_2(k) \longrightarrow SO_2(k) + Pb(r)$$

(*) *Phản ứng này rất dễ làm : từ các miếng chu sa tự nhiên làm nhỏ các giọt thủy ngân*

■ Chuyển thành oxit đối với kẽm, molipđen và đồng :



$$2ZnS(r) + 3O_2(k) \longrightarrow 2SO_2(k) + 2ZnO(k)$$



$$2MoS_2(r) + 7O_2(k) \longrightarrow 4SO_2(k) + 2MoO_3(r)$$



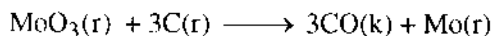
$$2Cu_2S(r) + 3O_2(k) \longrightarrow 2SO_2(k) + 2Cu_2O(r)$$

Sau đó các oxit tạo thành được khử ở giai đoạn sau.

■ Sự khử bằng cacbon, trong trường hợp các kim loại dương điện hơn (M = Mo, Zn) :



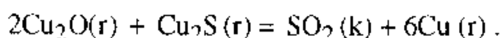
$$ZnO(r) + C(r) \longrightarrow CO(k) + Zn(k)$$



$$MoO_3(r) + 3C(r) \longrightarrow 3CO(k) + Mo(r)$$

Trong thực tế, sự khử này là dễ dàng trong trường hợp kẽm (kim loại, được điều chế ở trạng thái khí và thu hồi bằng cách ngưng tụ). Nhưng là khó trong trường hợp molipđen, vì sản phẩm của phản ứng là chất rắn khó tách khỏi các chất phản ứng cũng là rắn.

■ Khử bằng ion sunfua của đồng (I) sunfua trong trường hợp đồng :



$$2Cu_2O(r) + Cu_2S(r) = SO_2(k) + 6Cu(r).$$

Như vậy không cần thiêu toàn bộ quặng.

► **Luyện tập : BT 13.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

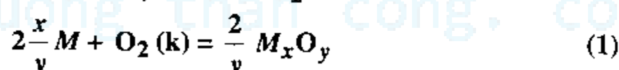
■ PHẢN ỨNG OXI HÓA - KHỬ THEO ĐƯỜNG KHÔ

• Phản ứng oxi hóa - khử theo đường khô :

Một phản ứng oxi hóa - khử tương ứng với sự kết hợp của một dạng oxi hóa, *chất oxi hóa* Ox (chẳng hạn chất oxi hóa M_xO_y) với một dạng khử, *chất khử* Kh (thí dụ đơn chất M), các pha thường là ngưng tụ, được liên kết bởi tác động của một chất khí (oxi chẳng hạn).

• Phản ứng tạo thành oxit :

Để lập các giản đồ Ellingham, phản ứng tạo thành một oxit theo công thức M_xO_y từ đơn chất M được viết theo quy ước cho một mol oxi O_2 :



$$2\frac{x}{y}M + O_2\,(k) = \frac{2}{y}M_xO_y \qquad (1)$$

• Phản ứng tạo thành halogenua :

Để lập các giản đồ Ellingham, phản ứng tạo thành một halogenua theo công thức MX_n từ đơn chất M được viết theo quy ước, cho một mol halogen X_2 :

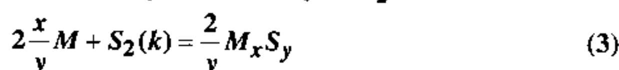


$$\frac{2}{n}M + X_2(k) = \frac{2}{n}MX_n \qquad (2)$$

trong đó n trùng với số oxi hóa của nguyên tố trong halogen.

• Phản ứng tạo thành sunfua :

Để lập các giản đồ Ellingham, phản ứng tạo thành sunfua theo công thức M_xS_y từ đó chất M được viết theo quy ước, cho một mol lưu huỳnh S_2 thế khí :



$$2\frac{x}{y}M + S_2(k) = \frac{2}{y}M_xS_y \qquad (3)$$

■ CÁC GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

• Phép gần đúng Ellingham :

Đó là giả thuyết, có hiệu lực khi không có sự thay đổi pha nào, rằng entanpi chuẩn và entropi chuẩn của phản ứng không phụ thuộc nhiệt độ. Entanpi tự do của phản ứng khi đó được viết dưới dạng :

$$\Delta_{pu}G_1^0(T) = \Delta_{pu}H_1^0(T) - T.\Delta_{pu}S_1^0(T^0)$$

• Đường Ellingham :

Đó là sự biểu diễn bằng đồ thị hàm $\Delta_{pu}G_1^0(T) = f(T)$; nó thể hiện trạng thái cân bằng giữa oxi, đơn chất M và một trong các oxit M_xO_y. Đường là tuyến tính khi không có thay đổi trạng thái vật lí nào, có một điểm gãy với sự tăng độ dốc khi có thay đổi trạng thái của đơn chất M, với sự giảm độ dốc khi có thay đổi trạng thái của oxit M_xO_y.

• Ái lực hóa học :

Ái lực hóa học $\mathcal{A}$ của một hệ, trong đó M bị oxi hóa thành M_xO_y bởi oxi, chỉ phụ thuộc áp suất oxi của hệ khi M và M_xO_y là rắn hoặc lỏng :

$$\mathcal{A}_1(T) = RT.\ln\frac{K^0}{Q} = RT.\ln\frac{p_{O_2}}{p_{O_2cb}}$$

• Tính chất của đường Ellingham :

Đó là nơi các điểm tại đó oxit M_xO_y theo hàm T, ở cân bằng với dạng khử M của nó. Chất khử M bền ở phía dưới đường này, còn chất oxi hóa M_xO_y thì bền ở phía trên.

■ ỨNG DỤNG CỦA GIẢN ĐỒ ELLINGHAM

• Sự ăn mòn khô các đơn chất :

Đó là sự oxi hóa đơn chất này thành một trong các oxit của nó dưới tác động của một tác nhân khí như oxi.

• Điều kiện ăn mòn :

Đơn chất bị ăn mòn tự nhiên bởi oxi khi ái lực của phản ứng (1) là dương. Tức là :

- khi ở nhiệt độ T đã cho, áp suất riêng P_{O_2} cao hơn áp suất ăn mòn $P_{O_2cb}(T)$ với :

$$P_{O_2cb}(T) = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G_1^o(T)}{R.T}$$

- khi, ở áp suất riêng P_{O_2} đã cho, nhiệt độ của hệ thấp hơn nhiệt độ tới hạn ăn mòn T_{th}, với

$$P_{O_2} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G_1^o(T_{th})}{R.T_{th}}$$

Oxit tự phân hủy một cách tự nhiên trong không khí ngay khi áp suất ăn mòn cao hơn áp suất riêng của oxi trong không khí (thông thường là $P_{\text{ăn mòn}} > 0{,}21$bar)

• So sánh các cặp oxi hóa - khử

Các cặp oxi hóa khử M_xO_y/M có thể được phân loại :

- theo cường độ chất oxi hóa với sự tăng P_{O_2cb} hay $\Delta_{pu}G^o$;

- theo cường độ chất khử.

• Khử oxit bằng đơn chất :

Đó là kết quả sự cạnh tranh giữa các cặp M_xO_y/M và $M'_{x'}O_{y'}/M'$ với :

$$\frac{2}{y}M_xO_y + 2\frac{x'}{y'}M' = \frac{2}{y'}M'_{x'}O_{y'} + 2\frac{x}{y}M$$

- phản ứng là hoàn toàn nếu mọi cấu tử ở trạng thái ngưng tụ.

- phản ứng là hạn chế nếu ít nhất có một trong các cấu tử ở trạng thái khí.

Trong giản đồ Ellingham, ở một nhiệt độ T đã cho, mọi chất khử sẽ khử chất oxi hóa của mọi cặp oxi hóa - khử ở trên nó.

• Hiệu ứng đệm của oxi :

Trong quá trình khử oxit Ox_1 bằng chất Kh_2, áp suất của oxi là áp suất ăn mòn P_{O_2cb} của Kh_1.

• Các chất khử công nghiệp :

Đó là những nguyên liệu, được ưu tiên nếu giá rẻ, có khả năng tạo nên tốc độ khử nhanh đồng thời giảm tới mức thấp nhất tiêu thụ nhiệt năng. Về phương diện nhiệt động, chất khử công nghiệp tốt hơn cả là cacbon monooxit ở $T < 980$K và là cacbon ở $T > 980$K. Về phương diện động học, CO là tác nhân được ưu tiên ở dưới 1100K, hiđro được ưu tiên khi ở trên nhiệt độ này.

Đối với các hợp chất khó khử hơn, phải dùng các chất khử mạnh hơn (Al, Mg, Na...), nhưng đắt tiền hơn.

BÀI TẬP

Áp dụng trực tiếp giáo trình

1 Hiệu lực của mô hình Ellingham

Các đại lượng mol chuẩn (entanpi tạo thành $\Delta_{tt}H^{o}$, entropi tuyệt đối S^{o}, nhiệt dung) của cacbon và các oxit của nó, được xác định ở nhiệt độ T^{o} = 298K được chỉ ra dưới đây :

hợp chất	O_2 (k)	C(r)	CO(k)	CO_2 (k)
$\Delta_{pu}H^{o}$ (kJ.mol^{-1})	0	0	−110,5	−393,5
S^{o} (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	5,7	197,6	213,7
C_p^{o} (J.K^{-1}.mol^{-1})	34,6	8,5	29,1	37,1

1) Một mô hình nhiệt động đơn giản hóa được coi là thỏa mãn nếu các giá trị mà nó dẫn đến không chênh lệch quá 5% so với các giá trị tính được trong trường hợp tổng quát.

a) Không dùng phép gần đúng, lập các biểu thức tổng quát cho $\Delta_{pu}G_i^{o}(T)$ đối với hai phản ứng :



$$2C(r) + O_2(k) = 2CO(k) \qquad (1)$$



$$C(r) + O_2(k) = CO_2(k) \qquad (2)$$

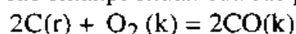
b) Xác minh sự tương hợp, tới nhiệt độ 1500K, của mô hình Ellingham với các biểu thức $\Delta_{pu}G_i^{o}(T)$ được lập ở trên đối với hai phản ứng.

2) Tính giá trị $\Delta_{pu}G_i^{o}$ ở T = 1000K đối với từng phản ứng (1) và (2). Xác minh xem chúng có thể được coi là phản ứng hoàn toàn hay không ở nhiệt độ này.

3) Chỉ rõ ở miền nhiệt độ nào thì oxit CO_2 trội hơn trong pha khí.

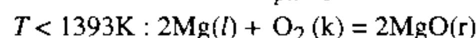
2 Sự khử magie oxit

Magie oxit và cacbon oxit là các oxit rất bền về nhiệt. Ở nhiệt độ trên 900K, tác động trực tiếp của oxi lên đơn chất vận dụng các entanpi chuẩn của các phản ứng sau :



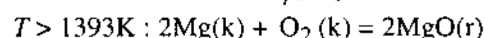
$$2C(r) + O_2(k) = 2CO(k)$$

$$\Delta_{pu}H_1^{o} = -221{,}0 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad (1)$$



$$T < 1393K : 2Mg(l) + O_2(k) = 2MgO(r)$$

$$\Delta_{pu}H_2^{o} = -1225 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad (2)$$



$$T > 1393K : 2Mg(k) + O_2(k) = 2MgO(r)$$

$$\Delta_{pu}H_3^{o} = -1485 \text{ kJ.mol}^{-1} \qquad (3)$$

1) Ở 1100K, các hằng số cân bằng của các phản ứng (1) và (2) bằng $K_1^{o} = 8.10^{20}$ và $K_2^{o} = 4.10^{51}$.

a) Tính $\Delta_{pu}G_1^{o}$ và $\Delta_{pu}G_2^{o}$ ở 1000K. Từ đó suy ra $\Delta_{pu}S_1^{o}$ và $\Delta_{pu}S_2^{o}$ ở nhiệt độ này.

b) Biểu diễn bằng $\Delta_{pu}G_1^{o}(T)$ và $\Delta_{pu}G_2^{o}(T)$, các điều kiện Ellingham được áp dụng cho T > 900K.

2) Lập biểu thức $\Delta_{pu}G_3^{o}(T)$.

3) Xác định miền nhiệt độ trong đó cacbon khử magie.

3 Hiện tượng thù hình của oxit

Chì (II) oxit tồn tại ở trạng thái rắn, dưới hai dạng thù hình khác nhau : α có màu đỏ và β màu vàng. Các tính chất nhiệt động chủ yếu của các chì oxit và chì được tập hợp dưới đây (T tính bằng K, $\Delta_{tt}H^{o}$ bằng kJ.mol^{-1}, S^{o} bằng J.K^{-1}.mol^{-1}).

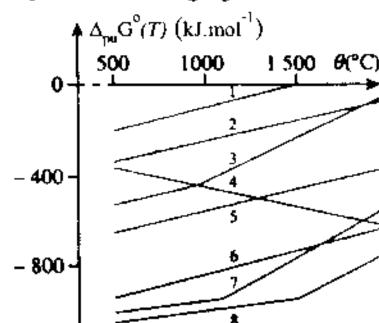
cấu tử	$\Delta_{tt}H^{o}_{298}$	S^{o}_{298}	$T_{\alpha-\beta}$	$\Delta_{tt}H^{o}_{\alpha-\beta}$	T_{nc}	$\Delta_{nc}H^{o}$	T_h	Δ_hH^{o}
Pb (r)	0	64,8	–	–	600	4,77	2023	178
PbO (r)	-219,0	66,5	762	1,67	1159	11,7	1745	213

1) Vẽ giản đồ Ellingham của cặp PbO/Pb.

2) Xác định nhiệt độ phân hủy chì (II) oxit trong không khí. (trong không khí p_{O_2} = 0,21bar).

4 Đọc giản đồ Ellingham

Giản đồ dưới đây tập hợp các đồ thị Ellingham của các cặp Al_2O_3/Al ; CO/C ; CaO/Ca ; CuO/Cu ; MgO/Mg ; NiO/Ni ; V_2O_5/V ; ZnO/Zn.



1) Viết các phương trình tạo thành các oxit này. Từ đó suy ra đồ thị biểu diễn cặp CO/C.

2) Đồng oxit oxi hóa tất cả các đơn chất đang xét. Cũng như vậy, canxi khử tất cả các oxit. Chỉ ra đồ thị đặc trưng của từng cặp CaO/Ca và CuO/Cu.

3) Ở bất kì nhiệt độ nào, vanađi cũng khử kẽm oxit nhưng không khử magie oxit. Sự khử kẽm oxit bằng niken và sự khử magie oxit bằng nhôm chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao.

a) Hoàn chỉnh việc nhận diện các đồ thị.

b) Trong các điều kiện Ellingham, lập các phương trình cân bằng đối với sự khử ZnO bằng vanađi và niken.

5 Áp suất oxi ở cân bằng

Áp suất oxi ở cân bằng với pha (hoặc các pha) có trong một hệ oxi hóa - khử oxit kim loại theo đường khô được xác định ở mọi điểm của giản đồ Ellingham nhiệt độ - entanpi tự do của phản ứng.

1) Lập biểu thức $P_{O_2cb} = f(\theta)$ trong hệ so sánh được đưa ra ở *bài tập* 4.

2) Xác định áp suất ăn mòn của đồng và vanađi ở θ = 1500 °C dựa vào *tư liệu* của *bài tập* 4.

3) Đánh giá miền nhiệt độ tại đó áp suất oxi $P_{O_2} = 10^{-10}$ bar đủ để oxi hóa: a) niken ; b) kẽm; c) magie.

6 Ăn mòn kẽm

Các biểu thức bằng số mô tả entanpi tự do của sự oxi hóa kẽm thành kẽm oxit đã được lập ở *áp dụng* 1. Trong tất cả các bài tập, hoạt độ a_{Zn} của kẽm được lấy bằng 1.

1) Xác định áp suất ăn mòn kẽm ở T = 500, 1000 và 1500K.

2) Tính nhiệt độ tới hạn của kẽm dưới áp suất của oxi P_{O_2} = 1bar, và chỉ ra rằng kết quả này tương hợp với sự phân hủy của zinxit ZnO đã được chỉ ra ở *áp dụng* 1.

7 Điều chế borua

Các bảng số liệu nhiệt động học cho các đại lượng mol chuẩn (entanpi của sự tạo thành, entropi tuyệt đối) của bo, magie và các oxit của chúng ở nhiệt độ 298K.

cấu tử	$\Delta_{tt}H^o_{298}$ kJ.mol^{-1}	S^o_{298} J.K^{-1}.mol^{-1}	T_{nc} °C	$\Delta_{nc}H^o$ kJ.mol^{-1}	T_h °C	$\Delta_h H^o$ kJ.mol^{-1}
O_2 (k)	0	205,0	55	-	90	-
B(r)	0	5,9	2313	15,9	2800	313,8
Mg(r)	0	32,7	923	9,2	1393	131,8
B_2O_3 (r)	-1273	54,0	723	22,1	2520	230,1
MgO(r)	-601,5	27,0	3075	7,7	-	-

1) Trong các điều kiện Ellingham, lập các phương trình cho các entanpi tự do của sự oxi hóa $\Delta_{pu}G^o(T)$ dạng khử của các cặp B_2O_3/B và MgO/Mg ; vẽ các đồ thị tương ứng.

2) Magie borua Mg_3B_2 thu được do tác động trực tiếp của hai đơn chất trong pha hơi, một đơn chất thu được từ sự khử oxi của nó bởi đơn chất kia. Xác định các điều kiện điều chế borua này bằng cách chỉ ra oxit cần khử.

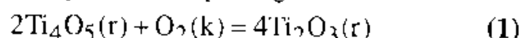
8 Điều chế titan oxit

Các đại lượng mol chuẩn (entanpi tạo thành $\Delta_{tt}H^o$, entropi tuyệt đối S^o) của titan và các oxit của nó xác định ở nhiệt độ T^o = 1300K, được chỉ ra dưới đây.

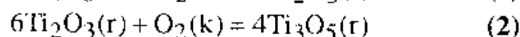
hợp chất	O_2 (k)	Ti (r)	Ti_4O_5 (r)	Ti_2O_3 (r)	Ti_3O_5 (r)	TiO_2 (kt)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	0	-2072	-1521	-2459	-889,5
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	30,6	204,0	78,8	129,3	50,3

1) Việc điều chế titan (III) oxit trải qua phản ứng ở trạng thái rắn giữa titan kim loại và titan oxit TiO_2. Sau khi trộn kĩ theo các tỉ lệ hợp thức, các chất phản ứng được đặt trong không khí trong một ống hàn kín ở 300K dưới áp suất giảm đến 1,5.10^{-4} Pa. Sự tổng hợp được thực hiện sau đó ở nhiệt độ 1300K. Chứng minh rằng việc điều chế oxit Ti_2O_3 là khả dĩ về mặt nhiệt động học trong các điều kiện đã cho.

2) Vùng các áp suất của oxi tương ứng với sự tồn tại của Ti_2O_3 bị chi phối bởi các phương trình sau :



$$2Ti_4O_5(r) + O_2(k) = 4Ti_2O_3(r) \quad (1)$$



$$6Ti_2O_3(r) + O_2(k) = 4Ti_3O_5(r) \quad (2)$$

a) Xét sự tạo thành các oxit Ti_3O_5 và Ti_4O_5, trong cùng các điều kiện như đối với Ti_2O_3. Kết luận.

b) Bằng cách so sánh áp suất ban đầu của oxi P_{O_2d} với áp suất của oxi ở cân bằng P_{O_2cb}, chứng minh rằng oxit Ti_3O_5 có thể bền khi có mặt oxit Ti_2O_3.

(Theo E.N.S. St–Cloud, 1982.)

9 Giản đồ Ellingham của sắt

Các entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^o_i(T)$ mô tả sự điều chế các oxit sắt khác nhau, từ sắt và một mol oxi, được biểu thị nhờ các hệ thức sau :

vustit FeO : $\Delta_{pu}G^o_1$ = - 518700 + 125,1T (J.mol^{-1})

manhetit Fe_3O_4 :

$$\Delta_{pu}G^o_2 = -545100 + 156,4T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

hematit Fe_2O_3 :

$$\Delta_{pu}G^o_3(T) = -540600 + 170,3T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}.$$

1) Lập các hệ thức $\Delta_{pu}G_4^o(T)$, $\Delta_{pu}G_5^o(T)$ và $\Delta_{pu}G_6^o(T)$ đối với sự oxi hóa FeO thành Fe_3O_4 và Fe_2O_3 và oxi hóa Fe_3O_4 thành Fe_2O_3.

2) Dựa vào các đường $\Delta_{pu}G_i^o(T)$ xác định các miền ổn định của mỗi một oxit sắt.

10 Sự clo hóa sắt

Theo *các bảng số liệu nhiệt động*, các entanpi tự do chuẩn tạo thành các hiđro clorua và sắt (II) clorua lần lượt là -103,2 và -195,6 kJ.mol^{-1} ở nhiệt độ $\theta = 800^oC$. Một hỗn hợp khí hiđro và hiđro clorua có phần mol $x_{HCl} = 0,75$ đi qua một ống bằng sắt, ở nhiệt độ $\theta = 800^oC$ và dưới áp suất 1bar. Sắt và sắt (II) clorua có áp suất hơi thực tế là bằng không ở nhiệt độ này. Xác định xem sự ăn mòn sắt có được dự kiến trong các điều kiện này không.

11 * Chuyển hóa cacbon monooxit

Khái niệm về giản đồ Ellingham có thể khái quát hóa cho mọi cặp oxi hóa - khử Ox_i/Kh_i sử dụng các dạng liên hợp với nhau theo đường khô bằng một lượng xác định oxi.

1) Trong loại giản đồ đang xét ở đây, sự tạo thành nước và các oxit cacbon được biểu diễn bằng các hệ thức tuyến tính $C = A + B.T$ được chi tiết hóa dưới đây :

cặp	CO/C	CO_2/C	CO_2/CO	H_2O/H_2
A	-110500	-196750	-283000	-246200
B	-89,4	-1,5	+86,4	+55,0

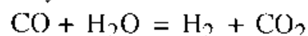
a) Chỉ rõ bản chất và các đơn vị tương ứng của *A*, *B* và *C* đối với từng cặp đã cho.

b) Viết cân bằng hóa học tương ứng với từng cặp trong bốn cặp đã được chỉ ra, biết rằng entanpi mol tạo thành của nước là -246,2 kJ.mol^{-1}.

2) Xác định trong miền nhiệt độ nào sự oxi hóa cacbon bằng hơi nước dẫn tới sự tạo thành monooxit, sau đó là đioxit của cacbon.

3) Xác định bản chất các sản phẩm thu được khi hơi nước được phun lên trên cacbon ở nhiệt độ 1200K. Chỉ rõ sự tiến triển của hệ khi đạt tới nhiệt độ xung quanh.

4) Cân bằng chuyển hóa của cacbon monooxit :



$$CO + H_2O = H_2 + CO_2$$

đóng một vai trò rất lớn trong việc chọn các chất khử công nghiệp. Xác định lĩnh vực sử dụng của từng chất khử.

12 Đồng clorua

Sự oxi hóa đồng bằng clo dẫn tới sự tạo thành các đồng (I) và (II) clorua. Các đại lượng mol tiêu chuẩn tương ứng được cho ở dưới :

hợp chất	Cl_2 (k)	Cu(r)	CuCl (r)	$CuCl_2$ (r)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	0	-137,2	-220,1
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	223,0	33,1	86,2	108,1

1) Với giả thuyết Ellingham khái quát hóa, viết các phương trình cân bằng liên hợp từng hai chất một Cu, CuCl và $CuCl_2$ với nhau. Tính biến độ của mỗi hệ. Kết luận.

2) Với ba phản ứng trên, lập biểu thức $\mathcal{A}(T, P_{Cl_2})$ ái lực hóa học theo hàm của nhiệt độ và áp suất clo.

3) Vẽ các đường cong $\mathcal{A}^o(T)$ tương ứng trong khoảng $[25^oC;400^oC]$. Xác định ý nghĩa vật lí của các miền khác nhau và các đường thẳng của bản vẽ.

4) Tính áp suất của clo thỏa mãn ở các cân bằng oxi hóa - khử CuCl/Cu và $CuCl_2$/CuCl ở 25 và 400^oC. Từ đó suy ra, trong mỗi trường hợp, kết quả của sự oxi hóa đồng bằng một dòng khí clo ở áp suất p^o = 1bar.

5) Ở nhiệt độ $\theta = 80^oC$, dưới áp suất không đổi 3.10^{-2} bar, clo được dẫn trong đường ống bằng đồng. Chỉ ra liệu có sự ăn mòn kim loại không và xác định sản phẩm tạo thành nếu khẳng định là có.

(*Theo E.N.S.I. Nord*, 1988, *et Air*, 1991.)

13 Sunfua kim loại

Quặng ZnS thường có lẫn cađimi sunfua CdS, chancopyrit $CuFeS_2$ (mà ở đây ta coi là CuS, FeS), chu sa HgS, và galen PbS là các quặng chính tương ứng của kẽm, đồng, thủy ngân và chì. Các sunfua này thường được khai thác đồng thời từ cùng một vỉa quặng sét - silic. Việc điều chế các đơn chất ở đây được đề cập một cách rõ ràng dựa trên các giản đồ Ellingham trình bày ở *tư liệu* 13 và 27.

1) Chứng minh rằng khi đốt nóng đơn giản trong khí quyển không oxi cũng đủ để khử một phần hay toàn phần hai trong các sunfua. Chỉ ra đơn chất duy nhất có thể thu được.

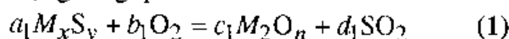
2) Sắt có thể dùng làm chất khử chọn lọc đối với các sunfua này.

a) Xác định miền nhiệt độ cần tôn trọng đối với mỗi sunfua.

b) Xác định bản chất các kim loại có thể thu được bằng phương pháp này (các khó khăn về tách các pha thu được không xét đến).

3) Phương pháp công nghiệp dùng cách thiêu các sunfua này trong không khí ở khoảng 600 - 900K.

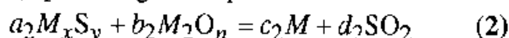
a) Viết các phương trình – cân bằng của các phản ứng dưới dạng tổng quát :



$$a_1M_xS_y + b_1O_2 = c_1M_2O_n + d_1SO_2 \qquad (1)$$

Xác định trạng thái oxi hóa của sắt trong các điều kiện này.

b) Sự thiêu được mô tả bằng phương trình (1) đôi khi đi kèm một phản ứng thứ cấp :



$$a_2M_xS_y + b_2M_2O_n = c_2M + d_2SO_2 \qquad (2)$$

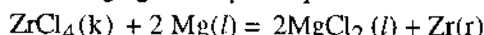
Chứng minh rằng phản ứng (2) này là có thể trong trường hợp đồng, nhưng không thể trong trường hợp chì.

hợp chất	SO_2 (r)	Cu (r)	Cu_2S (r)	Cu_2O (r)	Pb (l)	PbS (r)	PbO (r)
$\Delta_{tt}H^o$ ($kJ.mol^{-1}$)	-297	0	-80	-163	5	-120	-217
S^o ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	248	33	121	93	73	91	69

Vận dụng vốn kiến thức

14 Điều chế ziriconi

Ziriconi, nguyên liệu được dùng làm vỏ nhiên liệu hạt nhân, thu được trong công nghiệp bằng quá trình Kroll mà giai đoạn chủ yếu là khử ziriconi tetraclorua ở 800 °C trong agon, ở áp suất p = 1 bar :



$$ZrCl_4(k) + 2\,Mg(l) = 2MgCl_2\,(l) + Zr(r)$$

Các pha ngưng tụ không trộn lẫn được.

Các đại lượng mol của chúng (các entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_{tt}H^o$ và của sự thay đổi trạng thái $\Delta_{ch}H^o$) cũng như các nhiệt độ thay đổi trạng thái θ_{ch} (thăng hoa đối với $ZrCl_4$, nóng chảy đối với các chất khác) được cho dưới đây.

hợp chất	Zr(r)	$ZrCl_4$ (r)	Mg(r)	$MgCl_2$ (r)
$\Delta_{tt}H^o$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	-981	0	-641
$\Delta_{ch}H^o$ ($kJ.mol^{-1}$)	20	106	9	43
θ_{ch} (°C)	1860	331	650	708

1) Chỉ ra rằng đồ thị $\Delta_{pu}G^o = f(T)$ là một đoạn thẳng, miễn là một số điều kiện được thỏa mãn.

Chỉ rõ các thay đổi độ dốc và gốc của đường thẳng $\Delta_{pu}G^o$ (T) ở 331 °C.

2) Tính $\Delta_{pu}H^o$, sau đó $\Delta_{pu}G^o$ ở 800°C, biết rằng ở giữa 708 và 1000 °C $\Delta_{pu}S^o = -137\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

3) Biểu diễn ái lực $\mathcal{A}(T)$ theo áp suất riêng của $ZrCl_4$.

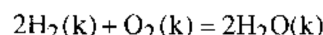
4) Trong các điều kiện công nghiệp, áp suất riêng của $ZrCl_4$ được duy trì bằng 0,1bar.

a) Chỉ ra rằng sự khử lúc đó là tự nhiên.

b) Xác định xem phản ứng có hoàn toàn trong các điều kiện công nghiệp hay không.

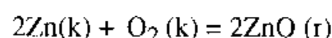
15 Sự khử kẽm oxit

Ở trên nhiệt độ sôi của kẽm (T_{Zn} (h) = 1180K dưới p = 1bar), các cặp oxi hóa - khử H_2O/H_2 và ZnO/Zn được mô tả bằng các phương trình :



$$2H_2(k) + O_2(k) = 2H_2O(k)$$

$$\Delta G_1^o = -492 + 0{,}111T\ (kJ.mol^{-1}) \qquad (1)$$



$$2Zn(k) + O_2(k) = 2ZnO\ (r)$$

$$\Delta G_2^o = -940 + 0{,}415T\ (kJ.mol^{-1}) \qquad (2)$$

1) Tính áp suất riêng của kẽm ở cân bằng với kẽm oxit khi một lượng dư kẽm oxit được nung nóng ở nhiệt độ T = 1200K.

2) Sự khử kẽm oxit bằng hiđro mô tả bằng phương trình cân bằng :



$$ZnO(r) + H_2(k) = Zn(k) + H_2O\ (k) \quad K_3^o \quad (3)$$

a) Tính nhiệt độ nghịch đảo của cân bằng này và xác định phạm vi nhiệt độ mà kẽm oxit có thể bị khử.

b) Xác định nhiệt độ T mà tại đó phải tiến hành để hằng số K_3^o bằng 15.

3) Một luồng hiđro được thổi lên trên kẽm oxit trong một lò được duy trì thường xuyên ở nhiệt độ T' và dưới áp suất chung p = 1bar. Xác định áp suất riêng của các cấu tử khí khác nhau khi cân bằng (3) được thực hiện.

4) Một buồng kín, có thể tích V = 10,0l, được đặt vào lò ở nhiệt độ T'. Buồng chứa 2 mol hiđro và một lượng dư kẽm oxit.

a) Tính áp suất chung của buồng kín khi cân bằng (3) được thực hiện.

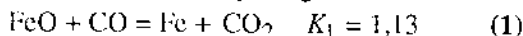
b) Xác định khối lượng kẽm oxit tối thiểu phải đưa vào để thỏa mãn cân bằng.

(Theo E.S.T.P., 1991.)

16 * Các cân bằng Boudouard và Chaudron

Một bình có thể tích $V = 10l$ ban đầu chứa x mol vustit FeO và y mol cacbon monooxit CO. Bình được đưa tới $T = 950$K.

Lượng x và y là các số mol để cho cân bằng Chaudron và Boudouard có thể thiết lập đồng thời:



$$FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad K_1 = 1{,}13 \qquad (1)$$



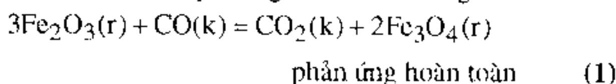
$$2CO = CO_2 + C \qquad K_2 = 2{,}00 \qquad (2)$$

1) Tính lượng CO và CO_2 có mặt trong bình ở cân bằng.

2) Xác định các điều kiện cần đối với x và y để cho hai cân bằng được thiết lập đồng thời.

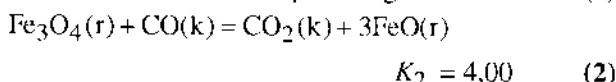
17 * Sự khử hematit

Ở nhiệt độ $\theta = 800^oC$, cacbon monooxit khử các oxit sắt theo các phương trình - cân bằng sau :



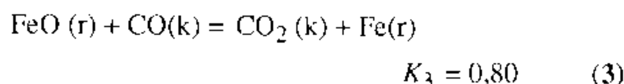
$$3Fe_2O_3(r) + CO(k) = CO_2(k) + 2Fe_3O_4(r)$$

phản ứng hoàn toàn (1)



$$Fe_3O_4(r) + CO(k) = CO_2(k) + 3FeO(r)$$

$$K_2 = 4{,}00 \qquad (2)$$



$$FeO\ (r) + CO(k) = CO_2\ (k) + Fe(r)$$

$$K_3 = 0{,}80 \qquad (3)$$

Ba mol hematit Fe_2O_3 chứa trong một bình được đưa tới nhiệt độ $\theta = 800^oC$, từ từ cho vào trong đó x mol CO. Khi cân bằng đã đạt được, lượng tương ứng của mono và đioxit của cacbon là n_1 và n_2. Vẽ $y = \frac{n_1}{n_2} = f(x)$.

18 ** Đồ thị Chaudron

Một trong các biểu đồ Chaudron đặc trưng cho sự tiến triển của vùng ổn định của các oxit sắt khi có mặt cặp H_2O/H_2. Các giá trị của tỉ số $y = \frac{P(H_2)}{P(H_2O) + P(H_2)}$ tương ứng với các cân bằng quan sát thấy ở nhiệt độ $T = 1000$K lần lượt là 0 ; 0,333 và 0,667.

1) Tính lượng tối thiểu n_{min} (bằng mol) hiđro cần thiết để khử hoàn toàn một mol hematit Fe_2O_3 trong hệ mở, ở nhiệt độ 1000K.

2) Bây giờ sự khử xảy ra đẳng áp và đẳng nhiệt (T = 1000K) trong một bình phản ứng kín, giả định là hoàn toàn chân không trước khi đưa hiđro vào.

a) Tính lượng hiđro cần thiết để khử hoàn toàn một mol hematit.

b) Thiết lập định luật biến thiên của y theo n_{H_2} hiđro được đưa vào đối với hệ được xác định như vậy.

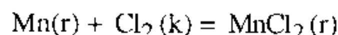
c) Từ đó suy ra lượng hiđro cần thiết để y = 0,167; 0,5 ; 0,75.

19 Sự khử mangan đioxit

Một số các phản ứng công nghiệp cần đến hiđro clorua. Các đại lượng mol chuẩn (entanpi tạo thành $\Delta_{tt}H^o$, entropi tuyệt đối S^o) sẽ cần đến sau này là :

hợp chất	O_2 (k)	H_2O (k)	Cl_2 (k)	HCl (k)	Mn (r)	MnO (r)	$MnCl_2$ (r)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	0	-241,8	0	-92,3	0	-522,1	-481,3
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	205,0	188,7	223,0	186,8	32,0	53,1	118,2

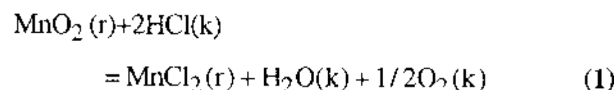
1) Tính entanpi tự do chuẩn theo nhiệt độ của phản ứng theo phương trình :



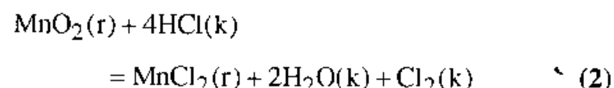
$$Mn(r) + Cl_2\ (k) = MnCl_2\ (r)$$

2) Một giản đồ mà hoành độ biểu thị nhiệt độ T và các tung độ biểu thị lượng $y = RT.\ln P_{Cl_2} / p^o$ cho phép xác định ba vùng : $y < \Delta_{pu}G^o(T)$, $y = \Delta_{pu}G^o(T)$ và $y > \Delta_{pu}G^o(T)$. Xác định bản chất các hệ clo - mangan có thể tồn tại ở mỗi vùng.

3) Có thể điều chế được clo khi khử một oxit bằng hiđro clorua. Trong trường hợp mangan (IV) oxit MnO_2, hai phản ứng sau đây cạnh tranh nhau :



$$MnO_2\ (r) + 2HCl(k) = MnCl_2(r) + H_2O(k) + 1/2O_2(k) \qquad (1)$$



$$MnO_2(r) + 4HCl(k) = MnCl_2(r) + 2H_2O(k) + Cl_2(k) \qquad (2)$$

a) Xác định các entanpi tự do chuẩn $\Delta_{pu}G_1^o(T)$ và $\Delta_{pu}G_2^o(T)$ của hai phản ứng và biểu diễn chúng bằng đồ thị với $400 < T < 1000$K.

b) Xác định biến độ của các cân bằng này.

c) Thảo luận về mặt định lượng tùy theo nhiệt độ, khả năng điều chế clo khi chứa MnO_2 và hiđro clorua trong bình phản ứng.

20 ** Làm sạch titan (III) oxit

Oxit Ti_2O_3 thương mại luôn luôn chứa tạp chất oxit Ti_3O_5 (*xem bài tập* 8). Việc làm sạch nó thông qua sự khử riêng oxit Ti_3O_5 bằng chất khử của cặp M_xO_y/M làm trung gian giữa các cặp Ti_3O_5/Ti_2O_3 và Ti_2O_3/Ti_4O_5 ở nhiệt độ đã cho. Ở nhiệt độ 1300K, cặp MnO/Mn dường như thỏa mãn điều kiện này. Vấn đề là xác định thủ thuật tiến hành ; Việc giải quyết nó cần đến các kết quả đã thiết lập ở *bài tập* 8, các số liệu dưới đây bổ sung cho các số liệu của trường hợp này :

hợp chất	Al (*l*)	Si (r)	Mn (r)	Mn (k)	Al_2O_3 (r)	SiO_2 (r)	MnO (r)
$\Delta_{tt}H^o$ (kJ.mol^{-1})	11	0	0	280,7	-1676	-910,7	-385,2
S^o (J.K^{-1}.mol^{-1})	39,5	18,8	32,0	173,6	50,9	41,5	59,7

1) Thủ thuật được dùng lúc đầu là đưa oxit thương mại Ti_2O_3 lên tới nhiệt độ 1300K, có mặt của mangan (T_{nc} (Mn) = 1517K) trong một ống bằng silic hàn kín ở 300K dưới áp suất không khí $1,5.10^{-4}$ Pa.

a) Chưa xét đến khả năng tách các sản phẩm tạo thành, chứng minh rằng sự khử oxit Ti_3O_5 thành Ti_2O_3 có thể thực hiện được về mặt nhiệt động trong các điều kiện tiến hành như thế.

b) Đoán trước các hậu quả khi mangan tiếp xúc với thành ống silic.

2) Thủ thuật thứ hai dự kiến khử bằng mangan ở thể khí, ở cân bằng với chất rắn tương ứng ở nhiệt độ đã cho.

Để làm điều này, mangan và oxit thương mại Ti_2O_3 đều được đặt trong các thuyền Al_2O_3 trước khi đưa vào trong ống, ngoài ra tất cả các điều kiện khác đều giữ nguyên.

a) Bằng cách cân bằng giữa các hóa thế của Mn(r) và Mn(k), xác định áp suất P_{Mn} của mangan thể khí ở 1300K.

b) Chứng minh rằng sự khử oxit Ti_3O_5 luôn luôn có thể thực hiện được với các điều kiện này cả silic lẫn nhôm đều không bị ăn mòn.

(*Theo E.N.S. St–Cloud*, 1982.)

CÁC GIẢN ĐỒ THẾ - PH

8

Mở đầu

Các kiểu trao đổi khác nhau có thể xảy ra trong dung dịch nước đã được trình bày ở năm thứ nhất. Việc sử dụng các giản đồ vùng trội (hay vùng ưu thế), trong đó, tỉ lệ phần trăm của các phần tử khác nhau được biểu diễn theo các biến số như pH *hay* pL, *cho phép làm sáng tỏ việc mô tả các hệ mà trong đó nói chung cùng tồn tại nhiều phản ứng.*

Nhưng các kiểu trao đổi khác nhau không phải là độc lập với nhau, do đó sẽ rất hữu ích nếu có thể biểu hiện các tương tác giữa hai hiện tượng bằng các giản đồ trong đó sử dụng hai biến số cường hóa.

Các giản đồ thế -pH *biểu hiện các tương tác giữa hai phản ứng trao đổi quan trọng nhất : các trao đổi electron được kiểm soát bởi thế E, và các trao đổi proton được điều khiển bởi* pH. *Các giản đồ này cho phép thực hiện nhiều dự kiến : sự phân hóa các phần tử, tính bền của các dung dịch nước... Chúng là công cụ có thể thích ứng cho việc mô tả các tương tác khác ; như vậy, các giản đồ E -* pL *thể hiện các tương tác giữa các phản ứng oxi hóa - khử và sự trao đổi phần tử L, những phần tử có thể tham dự vào các phản ứng kết tủa và tạo phức*

MỤC TIÊU

- Biết cách xây dựng các giản đồ thế - pH.
- Biết cách sử dụng các giản đồ để giải thích một số phản ứng thực hiện trong thủy luyện kim.

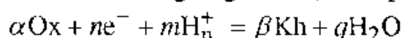
HIỂU BIẾT CẦN CÓ TRƯỚC

- Các cân bằng hóa học trong dung dịch nước ; các vùng trội (ưu thế) ; các miền tồn tại (*xem năm thứ nhất*).
- Hệ thực Nernst ; ảnh hưởng của các phản ứng axit - bazơ, kết tủa và tạo phức đối với thế oxi hóa - khử của một cặp (*xem năm thứ nhất*).
- Các khái niệm về các nguồn điện hóa học (*xem năm thứ nhất*).

1 Khái quát

1.1. Công thức Nernst

Ta xét một cặp oxi hóa - khử tương ứng với một nửa phản ứng electron :



$$\alpha \text{Ox} + ne^- + m\text{H}_n^+ = \beta \text{Kh} + q\text{H}_2\text{O}$$

Thế oxi hóa - khử của cặp phụ thuộc vào bản chất của nó, nhưng còn phụ thuộc các điều kiện nhiệt độ, áp suất và nồng độ ; công thức Nernst xác định sự phụ thuộc này :

$$E = E^o + \frac{R.T}{n.F}.\ln\frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha.(a_{\text{H}_n^+})^m}{(a_{\text{Kh}})^\beta.(a_{\text{H}_2\text{O}})^q}$$

Nhắc lại ý nghĩa của các số hạng trong công thức này :

- E^o thế chuẩn của cặp ở nhiệt độ T ;
- R là hằng số khí lí tưởng : $R = 8,314.\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- F hằng số Faraday : $F = \mathcal{N}_A . e = 96485\ \text{C.mol}^{-1}$;
- a_{Ox} hoạt độ của dạng Ox ; a_{Kh} hoạt độ của dạng Kh ; $a_{\text{H}_n^+}$ hoạt độ của proton sonvat hóa (ở đây bằng đơn vị, vì nước là dung môi).

Tư liệu 1 nhắc các quy ước xác định hoạt độ của một cấu tử tùy theo bản chất hoặc trạng thái vật lí của nó.

Trạng thái vật lí của cấu tử B	hoạt độ của cấu tử a (B)	Chú ý
chất tan ở nồng độ $C(B)$	$\frac{C(B)}{C^o}$ $C^o = 1.\ \text{mol}.l^{-1}$	trong dung dịch loãng
khí dưới áp suất riêng p_B	$\frac{p_B}{p^o}$ $p^o = 1\text{bar}$	khí giả định là lí tưởng
dung môi	1	
chất nguyên chất ngưng tụ	1	không kể các hợp kim

Tư liệu 1. *Biểu thức hoạt độ của một cấu tử.*

Việc sử dụng logarit thập phân cho các phép tính dễ dàng (như việc dùng ben và dexiben trong điện học hay việc xác định pH), ta sử dụng hệ thức : $\ln(10) \approx 2,303$ để đặt công thức Nernst dưới dạng :

$$E = E^o + \frac{2,303.R.T}{n.F}.\log\frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha.(a_{\text{H}_n^+})^m}{(a_{\text{Kh}})^\beta}$$

Theo định nghĩa, pH của dung dịch nước được viết là :

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_n^+})$$

Đối với cặp oxi hóa - khử tương ứng với nửa phản ứng electron :



$$\boldsymbol{\alpha \text{Ox} + ne^- + m\text{H}_n^+ = \beta \text{Kh} + q\text{H}_2\text{O}}$$

Công thức Nernst có thể được biểu diễn bởi :

$$E = E^o - \frac{2,303.R.T}{F}.\frac{m}{n}.\text{pH} + \frac{2,303.R.T}{n.F}.\log\frac{(a_{\text{Ox}})^\alpha}{(a_{\text{Kh}})^\beta} \quad \textbf{(VIII.1)}$$

Nếu như n nhất thiết phải là dương thì m có thể là dương, âm hay bằng không tùy theo H_n^+ về phía Ox ($m > 0$), phía Kh ($m < 0$) hay là không tham dự ($m = 0$). Như vậy độ dốc của đường thẳng $E = f(\text{pH})$ là âm ($m > 0$), dương ($m < 0$) hay là bằng không ($m = 0$) (*)

(*) Trong một số bài toán, chỉ hỏi độ dốc của các đoạn $E = f(pH)$; khi đó chỉ cần sử dụng hệ thức **(VIII.1)**.

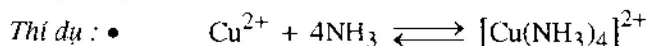
Thông thường, các hiện tượng được nghiên cứu ở 25^oC, tức là 298,5K ; thừa số $\frac{R.T}{F}.\ln(10)$ khi đó là :

$$\frac{R.T}{F}.\ln(10) = \frac{8,314 \times 298,15}{96485}.\ln(10) = 0,05916V$$

Nói chung ta sẽ dùng giá trị gần đúng 0,059V hay thậm chí dùng 0,06V nếu chỉ cần một con số có nghĩa.

1.2. Sự trội hay sự tồn tại ?

■ Khái niệm **vùng trội** đã được dùng ở năm thứ nhất ; nó liên quan chủ yếu đối với các chất hòa toàn : chất A là trội hơn chất B nếu $[A] > [B]$. Nếu A và B là các chất tan tham dự vào một cặp (axit - bazơ, oxi hóa - khử hay phức chất), chất đa số và chất thiểu số luôn luôn cùng tồn tại trong dung dịch.

Thí dụ : •

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

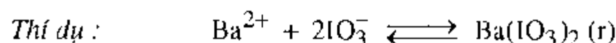
Trong dung dịch, các ion phức tetraamin đồng (II) luôn luôn cùng tồn tại với các ion đồng (II) và các phân tử amoniac :

•

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Trong dung dịch, các phân tử amoniac bao giờ cũng cùng tồn tại với ion amoni.

■ Khi một trong các chất làm thành một pha ngưng tụ nguyên chất (lỏng hoặc rắn), nồng độ của nó không còn ý nghĩa nào nữa. Thêm nữa, sự có mặt của nó lại là có điều kiện : phần tử tương ứng có mặt hay không. Như vậy không phải bao giờ cũng có sự cùng tồn tại của hai phần tử. Vì thế, ta phải xác định **vùng tồn tại** của phần tử ngưng tụ.

Thí dụ :

$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \rightleftharpoons Ba(IO_3)_2\,(r)$$

Nếu kết tủa bari iodat có mặt, các ion Ba^{2+} và IO_3^- cùng tồn tại với nó. Ngược lại, các ion có thể có mặt trong dung dịch mà không tạo thành kết tủa được.

1.3. Giản đồ thế - pH

Ở nhiệt độ đã cho, một giản đồ thế - pH, xét đến các phần tử khác nhau đều có cùng một nguyên tố ; các phần tử này có thể hòa tan, khí hoặc tinh thể. Chúng tương ứng với các trạng thái oxi hóa khác nhau của nguyên tố được xét và như vậy có thể liên quan với nhau bởi các phản ứng oxi hóa - khử. Nếu cần, ta cũng xét cả các phản ứng axit - bazơ, kết tủa và tạo phức chất liên kết các chất này với nhau.

Một giản đồ thế -pH cho phép xác định trong mặt phẳng (pH, E) các vùng trội của các dạng hòa tan khác nhau và các vùng tồn tại của các pha ngưng tụ có thể có tương ứng với các trạng thái oxi hóa khác nhau của nguyên tố được xét.

Theo công thức Nernst :

$$E = E^o - \frac{2,303.R.T}{F}.\frac{m}{n}.pH + \frac{2,303.R.T}{n.F}.\log\frac{(a_{Ox})^{\alpha}}{(a_{Kh})^{\beta}}$$

Việc biết pH và thế của cặp cố định được tỉ số các hoạt độ nhưng không cố định được các hoạt độ. Vì vậy cần thiết lập một số quy ước để vẽ các giản đồ.

Ta làm rõ các điểm này bằng cách xây dựng giản đồ thế -pH của sắt, nghĩa là xác định các phương trình của các ranh giới giữa các vùng trội và các vùng tồn tại của các phần tử chứa nguyên tố sắt.

Trong phần tiếp theo ta sẽ dùng các kí hiệu quy ước sau :

$$h = [H_3O^+] \text{ và } \omega = [OH^-].$$

Ngoài ra, trừ khi có chỉ dẫn ngược lại, nhiệt độ sẽ bằng 25^oC, tại đó thừa số của công thức Nernst có giá trị 0,059V.

► **Luyện tập : BT 1, 2 và 5.**

2 Giản đồ thế -pH của sắt

2.1. Giới thiệu bài toán

■ Các dạng được xét trong trường hợp này là : Fe(r); Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $Fe(OH)_2$ (r) ; $Fe(OH)_3$ (r). Các oxit sắt sẽ chỉ được xét khi nghiên cứu sự ăn mòn (*xem* chương 9).

■ Các số liệu cần thiết để vẽ sơ đồ là các thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn và các tích số tan của các hiđroxit.

Ở 298K :

• Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E_1^o = 0{,}77V$ và $K_{s1} = \dfrac{[Fe^{3+}].\omega^3}{c^{o4}}$ với $pK_{s1} = 38{,}0$.

• Fe^{2+}/Fe (r) : $E_2^o = -0{,}44V$ và $K_{s2} = \dfrac{[Fe^{2+}].\omega^2}{c^{o3}}$ với $pK_{s2} = 15{,}1$.

■ Tổng nồng độ tối đa của nguyên tố sắt trong dung dịch, kí hiệu là C_t (nồng độ vẽ đồ thị hay nồng độ làm việc, được chọn bằng 0,100 mol.l^{-1} :

$$[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}] \le C_t = 0{,}100 \text{ mol.}l^{-1}$$

2.2. Khi không có kết tủa

2.2.1. Nghiên cứu cặp sắt (III) / sắt (II)

■ Nửa phương trình electron của cặp này và công thức Nernst tương ứng là :

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad \text{và} \quad E_1 = E_1^o + 0{,}059.\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

■ Trên ranh giới phân cách các vùng trội của các ion Fe^{2+} và Fe^{3+}, nồng độ của chúng là bằng nhau :

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_t/2 \text{ ; khi đó } \mathbf{E_1 = E_1^o = 0{,}77V}$$

■ Công thức Nernst và hệ thức $[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}] = C_t$ cho phép biểu diễn từng nồng độ theo các thế E và E_1^o :

$$\left[Fe^{3+}\right] = \frac{C_t}{1+10^{\frac{-(E-E_1^o)}{0{,}059}}} \quad \text{và} \quad \left[Fe^{2+}\right] = \frac{C_t}{1+10^{\frac{+(E-E_1^o)}{0{,}059}}}$$

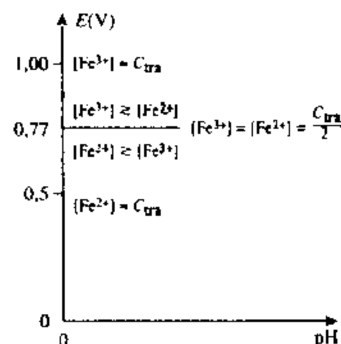
Với $E_1 = 0{,}95V$ chẳng hạn, thừa số $10^{\frac{+(E-E_1^o)}{0{,}059}} \approx 10^3$. **Ngay khi rời khỏi đường thẳng ranh giới giữa các phần tử Fe^{2+} và Fe^{3+}, nồng độ của một trong các phần tử này nhanh chóng trở nên không đáng kể so với phần tử kia.**

Như thế :

• Với $E > E_1^o$, ta thấy rằng : $[Fe^{3+}] \approx C_t$ và $[Fe^{2+}] \approx 0$.

• Với $E < E_1^o$, ta thấy rằng : $[Fe^{2+}] \approx C_t$ và $[Fe^{3+}] \approx 0$.

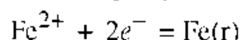
Điều đó được thấy ở phần trên của giản đồ ở *tư liệu* 2.



Tư liệu 2. *Các vùng trội của các ion* Fe^{2+} *và* Fe^{3+}.

2.2.2. Nghiên cứu cặp sắt (II) / sắt (0)

■ Nửa phương trình electron của cặp này là :



$$Fe^{2+} + 2e^- = Fe(r)$$

Ở 298K, công thức Nernst tương ứng là :

$$E_2 = E_2^o + \frac{0,059}{2}.\log\frac{[Fe^{2+}]}{c^o}$$

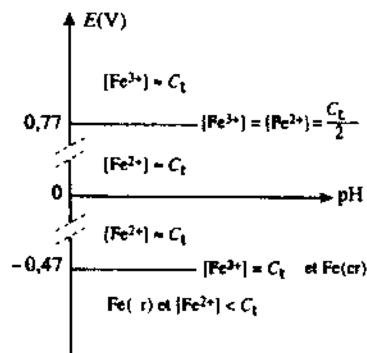
■ Giá trị tối đa của $[Fe^{2+}]$ là C_t ; ngay với giá trị này, E_2 thấp hơn E_1 nhiều. Vì vậy có quyền bỏ qua nồng độ của $[Fe^{3+}]$ trước $[Fe^{2+}]$ để tìm ranh giới giữa vùng của sắt (II) và vùng của sắt kim loại. Khi đó, phương trình của ranh giới này là :

$$E_2 = -0,44 + \frac{0,059}{2}.\log\frac{C_t}{c^o} = \mathbf{-0,47V}$$

• Với $E > E_2$, sắt kim loại không thể cùng tồn tại với các ion sắt (II) mà nồng độ $[Fe^{2+}]$ trên thực tế là bằng C_t.

• Với $E < E_2$, sắt kim loại và ion sắt (II) có thể cùng tồn tại, nhưng nồng độ $[Fe^{2+}]$ bao giờ cũng thấp hơn C_t và nhanh chóng trở nên không đáng kể ngay sau khi ta rời xa đường ranh giới.

Các kết luận này được trình bày ở phần đầu của giản đồ ở *tư liệu* 3.



Tư liệu 3. *Các vùng trội hoặc tồn tại của các ion* Fe^{2+}, Fe^{3+} *và sắt kim loại.*

2.3. Tính đến các hiđroxit sắt

2.3.1. Giới hạn kết tủa

Mỗi giới hạn kết tủa được xác định bằng cách giả định ion được xét là đại diện duy nhất của nguyên tố sắt trong dung dịch ; nồng độ của nó do đó bằng $C_t = 0,100$ mol.l^{-1}.

■ Giới hạn kết tủa của sắt (III) hiđroxit tương ứng với sự nghiệm đúng đồng thời của hai hệ thức :

$$[Fe^{3+}] = C_t \quad \text{và} \quad K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}].\omega^3}{c^{o4}}$$

Giá trị giới hạn của ω, tức là ω_1, và giá trị giới hạn của pH_1, pH bắt đầu kết tủa sắt (III) hiđroxit, được suy ra từ đó :

$$\frac{\omega_1}{c^o} = \left(\frac{K_{s1}.c^o}{C_t}\right)^{1/3} \quad \text{và} \quad pH_1 = pK_e - pOH_1$$

Ở 25°C, $pK_{s1} = 38,0$ và $pK_e = 14,0$.

Với $C_t = 0,100$ mol.l^{-1}, $pOH_1 = 12,33$ và $\mathbf{pH_1 = 1,67}$.

> (*) *Trong giản đồ E = f(pH) các đường ranh giới giữa* Fe^{3+} *và* $Fe(OH)_3$ *và giữa* Fe^{2+} *và* $Fe(OH)_2$ *là các đường thẳng song song với trục thế ; như vậy ranh giới là đường thẳng đứng.*

■ Giới hạn kết tủa của sắt (II) hiđroxit tương ứng với sự nghiệm đúng đồng thời hai hệ thức :

$$[Fe^{2+}] = C_t \quad \text{và} \quad K_{s2} = \frac{[Fe^{2+}].\omega^2}{c^{o3}}$$

Giá trị giới hạn của ω, tức là ω_2, và giá trị của pH_2, pH bắt đầu kết tủa hiđroxit sắt (II), từ đó suy ra :

$$\frac{\omega_2}{c^o} = \sqrt{\frac{K_{s2}.c^o}{C_t}} \quad \text{và} \quad pH_2 = pK_e - pOH_2$$

Ở 25°C, $pK_{s2} = 15,1$ và $pK_e = 14,0$.

Với $C_t = 0,100$ mol.l^{-1}, $pOH_2 = 7,05$ và $\mathbf{pH_2 = 6,95}$ (*)

Ta tập hợp các kết quả trên trong một bảng (*tư liệu 4*).

Các kết luận ở *mục* 2.2., chỉ có hiệu lực ở pH thấp hơn 1,67 đối với cặp (III/II) và ở pH thấp hơn 6,95 đối với cặp (II/0).

s.o \ pH	1,67		6,95
III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
II	Fe^{2+}	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$
0	Fe	Fe	Fe

Tư liệu 4. *Bản chất của các phần tử biến đổi theo* pH *của dung dịch.*

2.3.2. Nghiên cứu cặp sắt (III)/sắt (II)

■ Với $pH_1 \le pH \le pH_2$, sắt (III) hiđroxit là kết tủa duy nhất có thể tồn tại. Trong dung dịch bão hòa, nồng độ Fe^{3+} được cố định, bởi tích số tan của hiđroxit $Fe(OH)_3$:

$$\left[Fe^{3+}\right] = \frac{K_{s1}.h^3}{K_e^3.c^{o2}}$$

Hơn nữa, nồng độ Fe^{3+} giảm rất nhanh khi pH tăng từ pH_1. Ta nhận thấy là :

$$[Fe^{2+}] = C_t - [Fe^{3+}] \approx C_t$$

Từ đó suy ra biểu thức E'_1 của E_1 :

$$E'_1 = E_1^o + 0{,}059.\log\frac{K_{s1}}{K_e^3}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^3.\frac{c^o}{C_t}$$

Với $C_t = 0{,}100$ mol. l^{-1} : **E'_1 = 1,066 – 0,177 pH (V)**

Chú ý : Lượng $E_1^o + 0{,}059.\log\frac{K_{s1}}{K_e^3}$ *biểu thị giá trị của cặp* Fe(III)/Fe(II) *ở* pH = 0, *khi coi hidroxit* $Fe(OH)_3$ *như đại diện của sắt* (III) *và với nồng độ* Fe^{2+} *bằng* 1mol. l^{-1} *: đó là thế tiêu chuẩn của cặp* $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$ *:*

$$E^o(Fe(OH)_3/Fe^{2+}) = 1{,}01V.$$

■ Với $pH \ge pH_2$ sắt (III) và (II) hiđroxit có thể tồn tại.

Trong dung dịch bão hòa, nồng độ Fe^{3+} và Fe^{2+} được cố định bởi tích số tan của các hiđroxit $Fe(OH)_3$ và $Fe(OH)_2$:

$$\left[Fe^{3+}\right] = \frac{K_{s1}.h^3}{K_e^3.c^{o2}} \quad \text{và} \quad \left[Fe^{2+}\right] = \frac{K_{s2}.h^2}{K_e^2.c^o}$$

Từ đó suy ra biểu thức E''_1 của E_1 :

$$E''_1 = E_1^o + 0{,}059.\log\frac{K_{s1}}{K_{s2}.K_e}.\left(\frac{h}{c^o}\right)$$

tức là : **E''_1 = 0,246 - 0,059 pH (V)**

Chú ý : Lượng $E_1^o + 0{,}059.\log\frac{K_{s1}}{K_{s2}.K_e}$ *biểu thị giá trị thế của cặp* Fe(III)/Fe(II) *ở* pH = 0 *khi coi các hiđroxit như các đại diện của mỗi trạng thái oxi hóa : đó là thế của cặp* $Fe(OH)_3$ (r)/ $Fe(OH)_2$ (r) :

$$E^o\left(Fe(OH)_3/Fe(OH)_2\right) = 0{,}246V.$$

2.3.3. Nghiên cứu cặp sắt (II)/sắt (0)

Với $pH \ge pH_2$, sắt (II) hiđroxit có mặt trong dung dịch bão hòa, nồng độ Fe^{2+} được cố định bởi tích số tan của $Fe(OH)_2$:

$$\left[Fe^{2+}\right] = \frac{K_{s2}.h^2}{K_e^2.c^o}$$

Từ đó suy ra biểu thức E'_2 của E_2 :

$$1E'_2 = E_2^o + \frac{0{,}059}{2}.\log\frac{K_{s2}}{K_e^2}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^2$$

tức là : **E'_2 = – 0,060 – 0,059 pH (V)**

Chú ý : Lượng $E_2^o + \dfrac{0,059}{2}.\log\dfrac{K_{s2}}{K_e^2}$ *biểu thị giá trị thế của cặp Fe(II) /Fe(O) ở pH = 0 khi coi hidroxit là đại diện của* Fe(II) : $E^o(Fe(OH)_2/Fe) = -0,060$ V.

Tư liệu 5 tập hợp tất cả các kết quả được xác định.

2.4. Vẽ giản đồ tiệm cận

Việc vẽ giản đồ cần đến sự nối các đoạn khác nhau ; việc này không thành vấn đề trừ điểm ứng với sự cùng tồn tại Fe^{2+}, Fe^{3+} và $Fe(OH)_3$

■ Ranh giới giữa Fe^{3+} và $Fe(OH)_3$, nghĩa là giá trị của pH_1, đã được thiết lập với giả định $[Fe^{3+}] \approx C_t$, phép gần đúng chỉ được xác nhận nếu E đủ lớn hơn E_1^o. Phép gần đúng này không chấp nhận được ở ranh giới giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} tương ứng với quy ước $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_t/2$.

Đường thẳng đứng hoành độ pH_1 như vậy là đường tiệm cận của đường cong ranh giới giữa Fe^{3+} và $Fe(OH)_3$ khi E tăng.

■ Cũng vậy, ranh giới giữa Fe^{2+} và $Fe(OH)_3$ được thiết lập với giả định $[Fe^{2+}] = C_t$, phép gần đúng chỉ được xác nhận nếu E đủ thấp hơn E_1^o. Phép gần đúng này là không chính xác ở ranh giới giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} tương ứng với quy ước $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_t/2$; đường cong có phương trình :

$$E'_1 = E_1^o + 0,059.\log\frac{K_{s1}}{K_e^3}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^3.\frac{c^o}{C_t}$$

là đường tiệm cận của đường cong - ranh giới giữa Fe^{2+} và $Fe(OH)_3$ khi E giảm.

Hình dáng của giản đồ ở gần điểm giao nhau của ba đường ranh giới giữa Fe^{2+}, Fe^{3+} và $Fe(OH)_3$ được biểu diễn ở *tư liệu* 6.

Để làm bài thí dụ ta tính khoảng cách giữa các pH khi xuất hiện kết tủa sắt (III) hiđroxit:

• Trên đường tiệm cận, sự xuất hiện kết tủa sắt (III) hiđroxit chỉ xảy ra đối với pH_1 là :

$$K_{s1} = \frac{C_t.K_e^3.c^{o2}}{h^3} \quad \text{hay :} \left(\frac{h}{c^o}\right)^3 = \frac{K_e^3}{K_{s1}}.\frac{C_t}{c^o}$$

tức là $pH = pH_1 = 1,67$

• Trên ranh giới giữa Fe^{2+} và Fe^{3+}, sự xuất hiện kết tủa sắt (III) hiđroxit xảy ra với pH là :

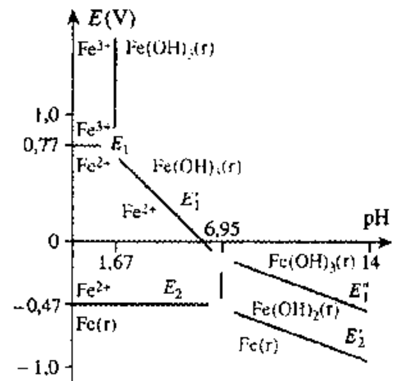
$$K_{s1} = \frac{[Fe^{3+}].\omega^3}{c^{o4}} = \frac{C_t}{2}.\frac{K_e^3.c^{o2}}{h^3} \text{ , hay } \left(\frac{h}{c^o}\right)^3 = \frac{1}{2}.\frac{K_e^3}{K_{s1}}.\frac{C_t}{c^o}$$

tức là $pH'_1 = pH_1 + (\log 2)/3 = pH_1 + 0,1$.

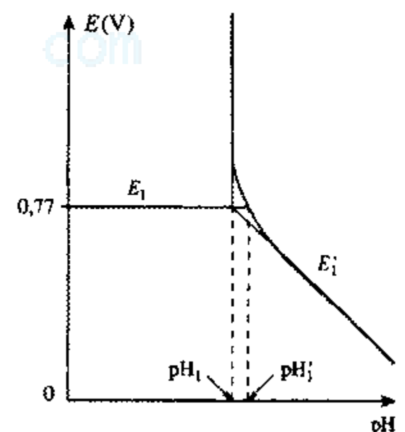
Khoảng cách giữa hai giá trị là không đáng kể.

Nhận xét chung là : trong thực tế người ta chấp nhận giản đồ tiệm cận ; đó là điều chúng ta sẽ làm từ nay trở đi mà không cần phải nói rõ mỗi dịp. Giản đồ đầy đủ được trình bày ở *tư liệu* 7.

Chú ý : Cách làm thay giản đồ chính xác bằng giản đồ tiệm cận là rất phổ biến đối với các biến số logarit ; đó là việc được thực hiện trong Điện động học khi thay giản đồ Bode $G_{dB} = f(\log\omega/\omega_o)$ *bằng giản đồ tiệm cận đứng.*



Tư liệu 5. *Giản đồ E –pH của sắt ở 25°C với* $C_t = 0,100$ *mol.* L^{-1}. *Các ranh giới giữa các phần tử khác nhau chứa nguyên tố sắt.*



Tư liệu 6. *Giản đồ E –pH ở gần chỗ giao nhau của ba đường ranh giới giữa* Fe^{2+}, Fe^{3+} *và* $Fe(OH)_3$.

2.5. Ảnh hưởng của nồng độ tổng cộng

Giản đồ tiệm cận trình bày ở *tư liệu* 7 đã được xây dựng theo các quy ước sau:

■ **Quy ước về nồng độ tổng cộng**

$$[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = C_t$$

■ **Quy ước về các ranh giới**

• giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} (đoạn 1) :

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_t / 2 \text{ và } E_1 = E_1^o$$

• giữa Fe và Fe^{2+} (đoạn 2) :

$$[Fe^{2+}] = C_t \text{ và } E_2 = E_2^o + \frac{0{,}059}{2}.\log\frac{C_t}{c^o}$$

• giữa Fe^{3+} và $Fe(OH)_3$ (đoạn 3) :

$$[Fe^{3+}] = C_t \text{ và } pH_1 = pK_e - \frac{1}{3}\left(pK_{s1} + \log\left(\frac{C_t}{c^o}\right)\right)$$

• giữa Fe^{2+} và $Fe(OH)_2$ (đoạn 4) :

$$[Fe^{2+}] = C_t \text{ và } pH_2 = pK_e - \frac{1}{2}\left(pK_{s2} + \log\left(\frac{C_t}{c^o}\right)\right)$$

• giữa Fe^{2+} và $Fe(OH)_3$ (đoạn 5) :

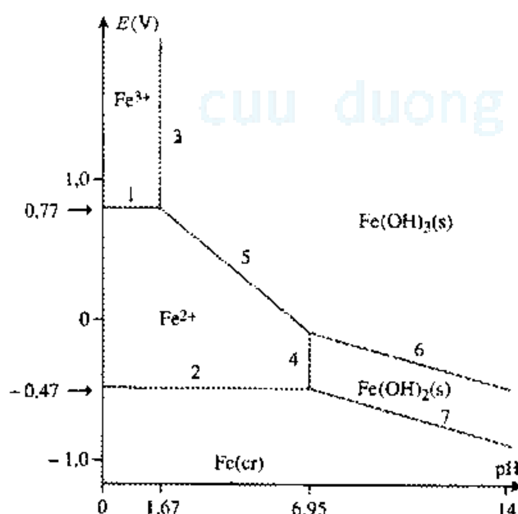
$$[Fe^{2+}] = C_t \text{ và } E'_1 = E_1^o + 0{,}059.\frac{K_{s1}}{K_e^3}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^3.\frac{c^o}{C_t}$$

• giữa $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ (đoạn 6) :

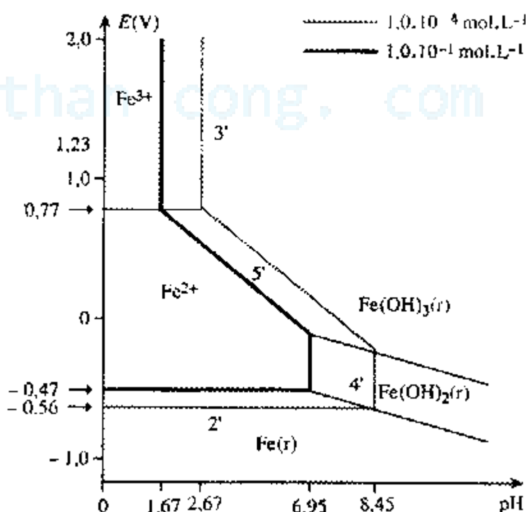
$$E''_1 = E_1^o + 0{,}059.\log\frac{K_{s1}}{K_{s2}.K_e}.\left(\frac{h}{c^o}\right)$$

• giữa Fe và $Fe(OH)_2$ (đoạn 7) :

$$E'_2 = E_2^o + \frac{0{,}059}{2}.\log\frac{K_{s2}}{K_e^2}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^2$$



Tư liệu 7. *Giản đồ E-pH của sắt ở 25°C, với* C_t = 0,1mol. l^{-1}.



Tư liệu 8. *Ảnh hưởng của nồng độ tổng cộng đối với hình dạng của giản đồ E–pH của sắt : tư liệu trình bày các giản đồ với* C_t *= 0,1mol.* l^{-1} *và 0,1mmol.* l^{-1}. *Chỉ có các ranh giới được đánh số là phụ thuộc vào* C_t.

2.6. Sử dụng giản đồ

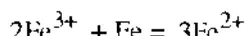
Việc sử dụng giản đồ thế -pH dựa trên các tiêu chuẩn cân bằng sau:

Hệ ở cân bằng khi tất cả các cặp oxi hóa - khử có mặt đều có thể như nhau. Vì vậy, hai cấu tử của các cặp oxi hóa - khử khác nhau chỉ có thể cùng tồn tại nếu có các giá trị pH mà ở đó thế oxi hóa - khử của chúng có cùng một giá trị, nghĩa là các vùng trội hoặc tồn tại của chúng có một phần chung.

Hai phân tử không có vùng chung không thể cùng tồn tại và có khuynh hướng phản ứng với nhau để cân bằng các thế oxi hóa - khử của chúng : chất oxi hóa là chất mà vùng (trội hoặc tồn tại) của nó ở phía trên của giản đồ ; chất khử là chất mà vùng của nó ở phía dưới của giản đồ.

■ Trên giản đồ thu được, mỗi phần tử được xét có một vùng tồn tại hoặc vùng trội so với các chất bên cạnh : vì vậy, không một chất nào có xu hướng **dị li** (phân hóa).

■ Với bất kì pH nào, các mức 0 và mức III đều không có ranh giới chung : sắt kim loại không thể cùng tồn tại với ion sắt (III) hay hiđroxit tương ứng. Nếu áp đặt chúng cùng có mặt thì chúng sẽ phản ứng theo một phản ứng dị biến *trung gian* dẫn tới sắt (II). Với pH < 1,67, phương trình - cân bằng được viết :



$$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+}$$

■ Các phần tử được xét nằm ngay trong dung dịch nước hay tiếp xúc với một dung dịch ; do đó sẽ là điều thú vị khi khảo sát các phản ứng có thể có của các phần tử này với nước. Để làm việc này, trước hết ta hãy lập giản đồ *E* - pH của nước.

Nhắc nhở

*■ **Dị li** là phản ứng oxi hóa – khử trong đó chất oxi hóa và chất khử là cùng một chất duy nhất.*

*■ **Phản ứng trung gian** là phản ứng oxi hóa – khử trong đó chất oxi hóa và chất khử được tạo thành bởi cùng một chất duy nhất.*

3 Giản đồ thế -pH của nước

3.1. Chọn các phần tử và nồng độ tổng cộng

■ Trong phân tử nước, số oxi hóa tương ứng của các nguyên tố hiđro và oxi là +I và –II. Như vậy, nước có thể :

- hoặc đóng vai trò của chất oxi hóa và chịu phản ứng khử trong đó số oxi hóa của nguyên tố hiđro giảm (số oxi hóa của nguyên tố oxi không thể giảm nữa) : thông thường, ta thu được nguyên tố hiđro ở mức 0, nghĩa là đơn chất hiđro H_2 ;
- hoặc đóng vai trò chất khử và chịu phản ứng oxi hóa trong đó số oxi hóa của nguyên tố oxi tăng (số oxi hóa của hiđro không thể tăng nữa) : thông thường ta thu được nguyên tố oxi ở mức 0, nghĩa là đơn chất oxi O_2. Nguyên tố oxi cũng có thể xuất hiện ở mức –1, như trong nước oxi già H_2O_2.

■ Từ đây về sau, ta chỉ xét các chất : H_2O ; H_2 ; O_2. Trong ba chất được xét, chỉ có chất đầu tiên là trong dung dịch, nhưng là dung môi ; vì vậy hoạt độ của nó bằng đơn vị. Hai chất kia là khí. Để lập giản đồ, ta coi $p(H_2)$ và $p(O_2)$ đều bằng áp suất tự chọn gọi là **áp suất vẽ biểu đồ** P_t.

Các hoạt độ của hai chất này do đó sẽ bằng P/p^0.

3.2. Nước là chất oxi hóa : cặp H_2O/H_2

Tính oxi hóa của nước gắn với sự có mặt của nguyên tố hiđro với số oxi hóa bằng +1. Tương tự đối với các ion H_3O^+ và OH^- trong dung dịch, vì chúng nằm trong cân bằng axit - bazơ với các phân tử nước. Tính oxi hóa của nước do đó được thể hiện theo cùng một cách bởi ba cặp H_3O^+/H_2, H_2O/H_2 và OH^-/H_2. Tuy nhiên, nên ưu tiên dùng cặp H_3O^+/H_2, vì hai lí do sau :

- Thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa - khử khác nhau được xác định ở pH = 0 và cách viết các nửa phản ứng electron bao giờ cũng có các ion H_3O^+ tham gia.
- Việc xây dựng giản đồ E - pH đòi hỏi biểu diễn thế theo pH, điều đó thuận tiện khi các cặp được xét sử dụng các ion H_3O^+ hơn là các phân tử nước hay các ion hiđroxit OH^-.

Ta viết phương trình của nửa phản ứng electron của cặp H_3O^+/H_2 và công thức Nernst tương ứng :

$$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O \quad \text{và} \quad E = E^o_{H_3O^+/H_2} + \frac{0{,}059}{2}.\log\left(\frac{h^2}{c^{o2}}.\frac{p^o}{p_{H_2}}\right)$$

Nhớ rằng, theo quy ước $E^o_{H_3O^+/H_2}$, thế tiêu chuẩn của cặp H_3O^+/H_2 là bằng không ở mọi nhiệt độ.

Ở 298K, và theo quy ước áp suất $p_{H_2} = p_t$;

$$E_{H_3O^+/H_2} = -0{,}059.\text{pH} - \frac{0{,}059}{2}.\log\frac{P_t}{p^o} \quad (V)$$

Ở phía trên đường thẳng của phương trình –0,059pH, áp suất của hiđro trên nước là thấp hơn P_t ; ở dưới đường thẳng này, áp suất cao hơn P_t .

3.3. Nước là chất khử : cặp O_2/H_2O

Ta viết phương trình nửa phản ứng electron của cặp O_2/H_2O và công thức Nernst tương ứng :



$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- = 6H_2O$$

và

$$E_{O_2/H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} + \frac{0{,}059}{4}.\log\left(\left(\frac{h}{c^o}\right)^4.\frac{p_{O_2}}{p^o}\right)$$

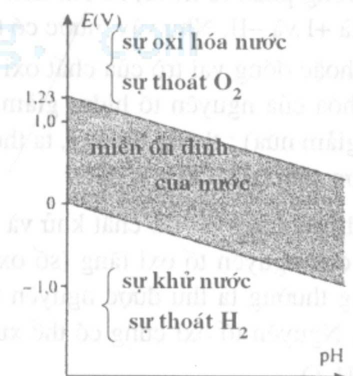
Ở 298K, và với quy ước áp suất $P_{O_2} = P_t$:

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059.\text{pH} + \frac{0{,}059}{4}.\log\frac{P_t}{p^o} \quad (V)$$

Ở phía trên đường thẳng phương trình $(1{,}23 - 0{,}059.\text{pH} + \frac{0{,}059}{4}.\log\frac{P_t}{p^o})$, áp suất của oxi trên nước cao hơn P_t ; ở phía dưới của đường thẳng này, áp suất này thấp hơn P_t .

3.4. Vẽ giản đồ và kết luận

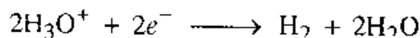
Vẽ trên cùng một giản đồ hai đường thẳng trên. Chúng chia giản đồ thành ba vùng (*tư liệu* 9).



Tư liệu 9. *Biểu đồ thế –pH của nước : đã sử dụng các quy ước :* $P_{O_2} = p^o$ *và* $P_{H_2} = p^o$.

■ Đường thẳng với phương trình $\left(-0,059.\text{pH}-\frac{0,059}{2}.\log\frac{P_t}{p^o}\right)$ là ranh giới bên trên của vùng khử nước dưới áp suất hiđro p_{H_2} bằng P_t.

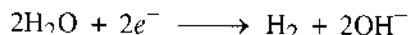
• Thực tế, **ở bên dưới đường thẳng này,** p_{H_2} là cao hơn P_t và hiđro thoát ra một cách tự do trong không khí trong **khi sự khử nước** tiếp tục, theo :



$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$$

Sự khử này đi kèm với sự tăng pH của môi trường phản ứng vì nó tiêu thụ ion hiđro của dung dịch,

Chú ý, nếu môi trường phản ứng có pH trung tính hay bazơ, phản ứng này được thể hiện tốt hơn bởi nửa phương trình sử dụng các phần tử đa số :



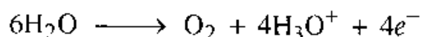
$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$$

• Trái lại, đối với một pH đã cho, nếu thế E áp đặt lên dung dịch cao hơn $E_{H_3O^+/H_2}$, áp suất của hiđro H_2 có khuynh hướng thấp hơn P_t. Như vậy, sự thoát hiđro không thể xảy ra và không xảy ra sự khử nước.

■ Đường thẳng với phương trình $\left(1,23-0,059.\text{pH}+\frac{0,059}{4}.\log\frac{P_t}{p^o}\right)$ là ranh giới bên dưới của vùng oxi hóa nước.

• Thực tế, với một pH đã cho, nếu thế E áp đặt lên dung dịch thấp hơn E_{O_2/H_2O}, áp suất của oxi O_2 có xu hướng thấp hơn P_t. Sự thoát oxi vì vậy không thể xảy ra và sự oxi hóa nước không xảy ra.

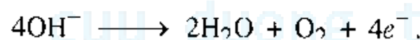
• Trái lại, **ở phía trên đường thẳng này,** P_{O_2} có khuynh hướng cao hơn P_t và **oxi thoát ra một cách tự do** trong không khí trong khi **sự oxi hóa của nước tiếp tục** theo :



$$6H_2O \longrightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$$

Sự oxi hóa này đi kèm với sự giảm pH của môi trường phản ứng vì nó cung cấp các ion hiđroxoni H_3O^+.

Chú ý là nếu môi trường phản ứng có pH bazơ, phản ứng sẽ được thể hiện tốt hơn bằng nửa phương trình sử dụng các phần tử đa số :



$$4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-.$$

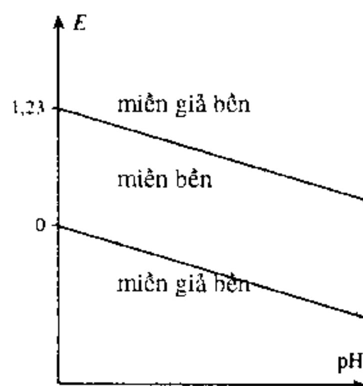
■ **Giữa hai đường thẳng** trên, nước không thể bị khử thành hiđro cũng không thể bị oxi hóa thành oxi : vùng này (pH ; E) là **vùng ổn định của nước.**

Chú ý rằng bề rộng của vùng này không phụ thuộc pH vì hai đường thẳng xác định ranh giới là song song.

Ngược lại, bề rộng này phụ thuộc các áp suất được chọn để vẽ : ở 25°C và với P_t bằng p^o, đối với từng khí, bề rộng của vùng ổn định của nước là 1,23V.

Thí nghiệm này chỉ ra rằng bề rộng quan sát được trong thực tế, ở nhiệt độ này cao hơn 2V. Lí do là ở nguồn gốc động học. Vì, phản ứng oxi hóa nước rất chậm ở nhiệt độ thường và phải có điện thế cao hơn hẳn (tới 0,5V) điện thế - giáp ranh để phản ứng xảy ra nhanh.

Cũng vậy, ở nhiệt độ thường, phản ứng khử nước hay các ion hiđroxoni có thể chậm và thường phải có một điện thế thấp hơn hẳn (dưới 0,25V) điện thế - giáp ranh để phản ứng xảy ra nhanh (*tư liệu* 10).



Tư liệu 10. *Các miền bền và giả bền của nước.*

3.5. Trở lại giản đồ của sắt

Trên cùng một sơ đồ, ta đặt chồng lên nhau các giản đồ thế -pH của sắt và của nước và nêu bật các kết luận có thể rút ra từ đó.

3.5.1. Hoạt động của sắt kim loại trong dung dịch nước

Với bất kì pH nào, miền tồn tại của sắt kim loại và miền ổn định của nước cũng tách rời nhau. Như thế, sắt kim loại không thể tồn tại một cách ổn định khi tiếp xúc với dung dịch nước.

Nói một cách chính xác hơn, **các dung dịch nước oxi hóa sắt thành trạng thái sắt (II) cho hiđro thoát ra :**

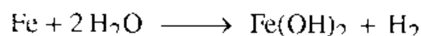
• Các dung dịch axit có anion không có tính oxi hóa (axit clohiđric, axit sunfuric loãng và nguội, axit axetic) oxi hóa kim loại theo phản ứng cân bằng:



$$Fe + 2H_3O^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Nếu axit dư phản ứng hoàn toàn ; kim loại biến mất và thu được dung dịch ion sắt (II).

• Nước oxi hóa kim loại, nhưng vì khoảng cách giữa các đường cong nhỏ, phản ứng không định lượng ; hơn nữa nó cho chủ yếu sắt (II) hiđroxit theo phản ứng cân bằng :



$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

Thí nghiệm chỉ ra rằng sự ăn mòn thường vẫn tiếp diễn, nhưng khi đó theo một phản ứng khác. Hiện tượng này sẽ được phân tích ở *chương* 9, khi nghiên cứu sự ăn mòn.

3.5.2. Độ bền của dung dịch nước của sắt (II) hoặc (III)

Với bất kì pH nào, ranh giới phân chia các vùng trội hay vùng tồn tại của sắt (II) và của sắt (III) đều ở bên trong vùng ổn định của nước.

Hơn nữa, *tư liệu* 11 chỉ ra rằng kết luận này vẫn đúng với mọi nồng độ được chọn.

Các ion Fe^{2+} hay Fe^{3+} hay các hiđroxit tương ứng không thể khử mà cũng không thể oxi hóa nước : **dung dịch nước của sắt (II) và sắt (III) là bền.**

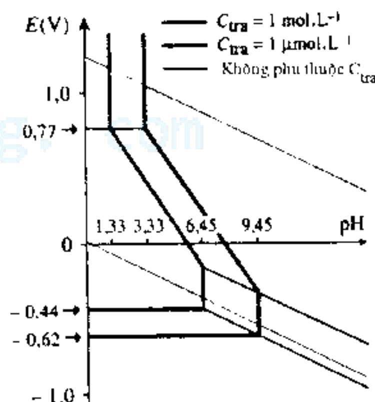
3.5.3. Vai trò của sự thông khí

Trừ khi đã được điều chế trong khí trơ rồi được trữ trong lọ nút kín, các dung dịch sử dụng vẫn hoặc đã từng tiếp xúc với không khí. Không khí là một bể chứa oxi vì áp suất của nó không đổi và gần bằng $p^o/5$. Ta tính thế oxi hóa - khử của cặp O_2/H_2O. Ở 298K trong các điều kiện này :

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}23 - 0{,}059.pH + 0{,}015 . \log\frac{p^o}{5p^o} = 1{,}22 - 0{,}059.pH \text{ (V)}$$

Ảnh hưởng của áp suất riêng phần của oxi là nhỏ ; do đó có thể dùng các giản đồ trên để nghiên cứu sự làm thông khí các dung dịch.

Các giản đồ của tư liệu 11 chỉ ra rằng, với pH bất kì, các vùng trội hay tồn tại của sắt (II) và của oxi là tách rời nhau : sắt (II) không thể tồn tại bền khi tiếp xúc với không khí.

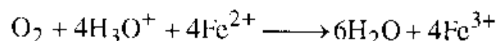


Tư liệu 11. *Dung dịch nước của sắt (II) hoặc sắt (III) là bền đối với mọi nồng độ : tư liệu này trình bày các biểu đồ E - pH của sắt với :*

$C_t = 1 \text{ mol}.l^{-1}$ và $1\mu\text{mol}.l^{-1}$.

Một cách chính xác hơn, **các dung dịch nước của sắt (II) bị oxi hóa thành sắt (III) bởi oxi :**

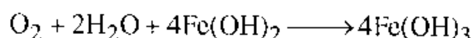
• Trong các dung dịch axit, diễn ra phản ứng cân bằng :



$$O_2 + 4H_3O^+ + 4Fe^{2+} \longrightarrow 6H_2O + 4Fe^{3+}$$

Phản ứng này giới hạn bởi tốc độ hòa tan và khuếch tán của oxi trong dung dịch sắt (II). Như vậy tốc độ của phản ứng sẽ tăng rõ rệt khi sục không khí. Nếu axit không dư có thể xuất hiện kết tủa hiđroxit sắt (III).

• Trong các dung dịch bazơ, diễn ra phản ứng cân bằng :



$$O_2 + 2H_2O + 4Fe(OH)_2 \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

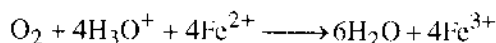
Phản ứng này nhanh ; Nó là nguyên nhân làm xuất hiện màu gỉ sắt của kết tủa xanh sắt (II) hiđroxit khi để tiếp xúc với không khí.

Áp dụng 1

Ta xét dung dịch sắt (II) *sunfat* 0,50mol.l^{-1}. *pH của nó được duy trì bằng* 0 *nhờ axit sunfuric dư. Sục không khí vào dung dịch.*

Xác định thành phần của hệ ở cân bằng.

■ Phương trình – cân bằng của phản ứng là :



$$O_2 + 4H_3O^+ + 4Fe^{2+} \longrightarrow 6H_2O + 4Fe^{3+}$$

Ở cân bằng, thế của các cặp có mặt là bằng nhau :

$$E_{O_2/H_2O} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

■ Thế oxi hóa - khử của cặp O_2/H_2O theo công thức Nernst, tính theo von, ở 298K :

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,059\ .\ pH + \frac{0,059}{4}.\log\frac{p_{O_2}}{p^o}$$

Trong các điều kiện của bài toán :

$$p_{O_2} = p^o/5 = C^{te} \text{ và } pH = 0 = C^{te}$$

Như vậy E_{O_2/H_2O} giữ nguyên và bằng 1,22V.

Điều kiện cân bằng khi đó là :

$$0,77 + 0,059\ .\ \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{cb} = 1,22V$$

tức là : $\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{cb} = \frac{1,22-0,77}{0,059} = 7,63$

hay : $\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)_{cb} = 10^{7,63} \approx 4,2.10^7$.

■ Phản ứng là định lượng, cho nên :

$$\mathbf{[Fe^{3+}]_{cb} = [Fe^{2+}]_{d} = 0,50\ mol.l^{-1}}$$

$[Fe^{2+}]_{cb}$ là nồng độ Fe^{2+} ở cân bằng, từ tỉ số suy ra:

$$\mathbf{[Fe^{2+}]_{cb} = 1,2.10^{-8}\ mol.l^{-1}}.$$

► **Luyện tập : BT 13 và 14.**

4 Xây dựng giản đồ thế -pH

Trong mục này, ta nêu ra các quy ước dùng để xây dựng một giản đồ thế - pH, cách thức phải theo để nhanh chóng đạt kết quả và, sau hết, các thông tin có thể rút ra.

4.1. Các quy ước

Các quy ước được giới thiệu sẽ được minh họa qua các thí dụ của các nguyên tố crom Cr và clo Cl.

■ Ta xác định các phần tử cần tính đến trong việc xây dựng giản đồ của nguyên tố được nghiên cứu :

Thí dụ : • $Cr(r)$; Cr^{3+} ; CrO_4^{2-} ; $Cr_2O_7^{2-}$; $Cr(OH)_3(r)$;

• $Cl_2(k)$; Cl^- ; $HClO$; ClO^-

■ Ta coi tổng của các nồng độ nguyên tử của nguyên tố được nghiên cứu trong dung dịch là hằng số (khi không có các chất rắn). Giả sử C_t là giá trị của *nồng độ vẽ biểu đồ* (hay *nồng độ làm việc*).

Thí dụ : • $[Cr^{3+}] + [CrO_4^{2-}] + 2.[Cr_2O_7^{2-}] \le C_t$

• $[Cl^-] + [HClO] + [ClO^-] \le C_t$

Mục đích của giản đồ là làm cho thấy rõ các vùng khác nhau trong đó chỉ có một chất là chủ thể, phải lập các phương trình của các đường ranh giới phân tách các vùng này.

■ Đối với *một chất tan và một chất rắn*, ranh giới của **vùng tồn tại** của chất không tan phải làm sao cho nồng độ *nguyên tử* của nguyên tố bằng với C_t.

Thí dụ :

• Ranh giới giữa Cr và Cr^{3+} phải sao cho $[Cr^{3+}] = C_t$;

• Ranh giới giữa Cr^{3+} và $Cr(OH)_3$ phải sao cho $[Cr^{3+}] = C_t$;

• Ranh giới giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và $Cr(OH)_3$ phải sao cho $2.[Cr_2O_7^{2-}] = C_t$

■ Đối với *một chất tan và một chất khí*, ranh giới **miền tồn tại** của chất không tan phải sao cho nồng độ *nguyên tử* của nguyên tố là bằng C_t, áp suất của chất khí bằng áp suất cố định theo quy ước, gọi là *áp suất vẽ biểu đồ* ; thường chọn 1,00 bar, nghĩa là áp suất tiêu chuẩn p^o.

Thí dụ :

Ranh giới giữa Cl^- và $Cl_2(k)$ phải sao cho $[Cl^-] = C_t$ và $p(Cl_2) = P_t$.

■ Đối với *chất tan*, hai quy ước đối với ranh giới của **các vùng trội** thường dùng nhất là :

Quy ước số 1 : Ranh giới phải sao cho các nồng độ *nguyên tử* của nguyên tố được xét ở đó bằng nhau.

Thí dụ :

• Ranh giới giữa Cr^{3+} và CrO_4^{2-} phải sao cho $[CrO_4^{2-}] = [Cr^{3+}] = C_t/2$;

• Ranh giới giữa Cr^{3+} và CrO_7^{2-} phải sao cho $[Cr^{3+}] = 2.[Cr_2O_7^{2-}] = C_t/2$.

Quy ước số 2 : Ranh giới phải sao cho các nồng độ *phân tử* hay nồng độ ion của nguyên tố được xét ở đó bằng nhau.

Thí dụ :

• Ranh giới giữa Cr^{3+} và CrO_4^{2-} phải làm sao $[CrO_4^{2-}] = [Cr^{3+}] = C_t/2$;

• Ranh giới giữa Cr^{3+} và $Cr_2O_7^{2-}$ phải làm sao $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}] = C_t/3$.

Hai quy ước này chỉ dẫn tới các kết quả khác nhau nếu số nguyên tử của nguyên tố được xét trong hai chất là không bằng nhau.

Nếu bài tập không chỉ rõ các qui ước vẽ thì phải chỉ rõ các qui ước đã chấp nhận khi vẽ.

4.2. Các bước tiến hành

■ Sắp xếp theo số oxi hóa tăng dần của phần tử cần tính đến khi xây dựng giản đồ của nguyên tố được nghiên cứu ; từ đó suy ra các cặp khác nhau để nghiên cứu ở pH = 0 ; viết cho từng cặp nửa phương trình electron , sau đó công thức Nernst tương ứng.

■ Xác định giá trị pH giới hạn các vùng tồn tại hay vùng trội đối với mỗi mức oxi hóa. Để làm điều này, ta sử dụng các hằng số cân bằng tương ứng: K_a đối với các cân bằng axit - bazơ, K_s đối với các cân bằng hòa tan và các hằng số tạo thành β_n đối với các cân bằng tạo phức.

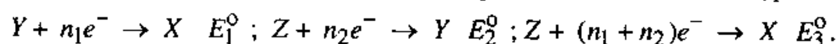
■ Sau đó, dựa vào công thức Nernst và các quy ước đã chọn thiết lập các biến thiên về thế của những cặp khác nhau theo pH.

■ Vẽ các đường thẳng tương ứng để có được giản đồ tiệm cận dần dần theo sự thiết lập phương trình của chúng.

■ Sau đó kiểm tra xem mỗi mức oxi hóa có một vùng tồn tại hay vùng trội không. Với các trạng thái oxi hóa trung gian, cần xác nhận rằng mỗi mức là trội đồng thời so với mức cao hơn và mức thấp hơn.

Giả sử Y là một phần tử thuộc về hai cặp oxi hóa - khử và đóng vai trò chất oxi hóa ở cặp này (cặp Y/X) và vai trò chất khử ở cặp kia (cặp Z/Y) : Y là **chất oxi hóa - khử lưỡng tính**. Nếu tồn tại một khoảng pH mà $E_{Y/X}$ cao hơn $E_{Z/Y}$, thì các vùng tồn tại hay trội của Y là tách biệt nhau, và Y không bao giờ là trội trong khoảng này : Y tự phân hóa để cho X và Z. Khi đó phải nghiên cứu lại trong khoảng của pH tương ứng bằng cách xét cặp oxi hóa - khử mới Z/X.

Việc nghiên cứu này đòi hỏi phải biết thế tiêu chuẩn của cặp mới Z/X mà ta phải tính ra từ thế tiêu chuẩn của các cặp Z/Y và Y/X. Ta xét ba cặp :



$Y + n_1e^- \rightarrow X \quad E_1^o$; $Z + n_2e^- \rightarrow Y \quad E_2^o$; $Z + (n_1+n_2)e^- \rightarrow X \quad E_3^o$.

Dùng các entanpi tự do chuẩn liên hợp với các nửa phản ứng electron, có thể xác lập (*xem* §4.3) được :

$$n_1.E_1^o + n_2.E_2^o \longrightarrow (n_1+n_2).E_3^o \qquad \textbf{(VIII.2)}$$

■ Sau cùng, chỉ rõ trên biểu đồ đã hiệu chính các phần tử trội ở các vùng khác nhau. Nên chỉ rõ trong chú thích của giản đồ giá trị C_t được dùng. Thường người ta hay đặt giản đồ của nước chồng lên giản đồ đã lập được.

▸ **Luyện tập : Bài tập 9 và 12.**

4.3. Xác định thế tiêu chuẩn

4.3.1. Thế oxi hóa - khử và entanpi tự do điện hóa

Giả sử có hai cặp oxi hóa - khử (1) và (2) mà các nửa phương trình electron là :

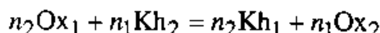


$$Ox_1 + n_1e^- = Kh_1 \qquad \textbf{(1)}$$



$$Ox_1 + n_2e^- = Kh_2 \qquad \textbf{(2)}$$

Không xét đoán chiều tiến triển của hệ, ta có thể viết cân bằng của phản ứng oxi hóa - khử do sự có mặt hai cặp này, bằng cách tạo ra tổ hợp $n_2.(1) - n_1.(2)$:



$$n_2Ox_1 + n_1Kh_2 = n_2Kh_1 + n_1Ox_2$$

Chiều tiến triển *tự nhiên* của hệ được suy ra từ các giá trị của E_1 và E_2 :

> **Chất oxi hóa của cặp có thế cao hơn, oxi hóa chất khử của cặp có thế thấp hơn cho tới khi thế của hai cặp bằng nhau hoặc một trong các chất đi vào pha ngưng tụ.**

Như vậy, phản ứng diễn ra theo chiều nói trên chừng nào E_1 lớn hơn E_2.

Giả sử $\Delta_{pu}G^{o}$ là entanpi chuẩn của phản ứng này, có thể được viết dưới dạng hiệu số của các entanpi tự do liên hợp với các nửa phản ứng electron, đôi khi được gọi là entanpi tự do chuẩn điện hóa và được kí hiệu là $\Delta_{pu}\tilde{G}_{o}$; kí hiệu ~ nhắc rằng quá trình được xét là một quá trình điện hóa học, nghĩa là có tác động của các electron :

$$\Delta_{pu}G^{o} = n_2.\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o} - n_1.\Delta_{pu}\tilde{G}_2^{o}$$

Mỗi $\Delta_{pu}\tilde{G}_i^{o}$ có thể liên hệ với các thế điện hoá tương ứng $\tilde{\mu}_i$. Như vậy :

$$\Delta_{pu}\tilde{G}_i^{o} = \tilde{\mu}^{o}(\mathrm{Kh}_i) - \tilde{\mu}^{o}(\mathrm{Ox}_i) - n_i.\tilde{\mu}^{o}(e^{-})$$

Không nhất thiết phải xác định thế điện hóa tiêu chuẩn của các electron , vì các electron này không còn xuất hiện trong cân bằng nữa. Ta có thể chứng minh kết quả sau :

Giả sử có một cặp oxi hóa - khử $\mathrm{Ox}_1 / \mathrm{Kh}_1$, sử dụng n_1 electron trong quá trình nửa phản ứng khử theo :



$$\mathrm{Ox}_1 + n_1 e^{-} = \mathrm{Kh}_1$$

Entanpi tự do chuẩn của nửa phản ứng khử của nó $\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o}$ liên hệ với thế tiêu chuẩn của nó bởi :

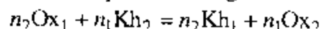
$$\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o} = -n_1.F.E_1^{o} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Chứng minh hệ thức (VIII.3)

■ Lắp một máy phát điện hóa bằng cách kết hợp hai nửa pin, một nửa tương ứng với cặp (1) và nửa kia tương ứng với cặp (2). Giả sử $E_1 > E_2$.

• Cực dương là điện cực (1) và sức điện động $\mathscr{E}$ bằng hiệu số $E_1 - E_2$.

• Phản ứng xảy ra trong máy phát khi hệ vận hành ở nhiệt độ không đổi và dưới áp suất không đổi là :



$$n_2\mathrm{Ox}_1 + n_1\mathrm{Kh}_2 = n_2\mathrm{Kh}_1 + n_1\mathrm{Ox}_2$$

Ta nghiên cứu sự tiến triển của hệ ở nhiệt độ không đổi và dưới áp suất không đổi, và thực hiện một cân bằng trao đổi năng lượng điện động của hệ với môi trường bên ngoài trong khoảng thời gian dt (*tư liệu* 12) :

$$\delta W^* = u\,.\,i\,.\,dt = u\,.\,dq$$

dq là điện tích nguyên tố truyền đi khi độ tiến triển của phản ứng là dξ ; phản ứng sử dụng $n_1.n_2$ electron, điện tích quy ước dq khi đó là :

$$dq = n_1.n_2.F.d\xi$$

Thêm nữa, độ biến đổi nguyên tố của entanpi tự do của hệ, $dG_{T,p}$ chỉ độ tiến triển của phản ứng vì T và p là cố định :

$$dG_{T,p} = \Delta_{pu}G.d\xi$$

■ Thực hiện một lắp ráp theo phương pháp đo thế (*tư liệu* 13) cho phép vận hành hệ trong máy phát hay máy thu, trong các điều kiện gần với tính thuận nghịch nhiệt động ; khi đó :

$$u = -\mathscr{E} \quad \text{và} \quad dG_{T,p} = \delta W^*$$

Từ đó dẫn tới hệ thức giữa các đại lượng điện của pin và các đại lượng của phản ứng :

$$\Delta_{pu}G = -\mathscr{E}\,.\,n_1.n_2.F$$

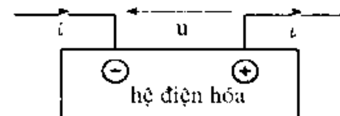
■ Giả sử hai nửa pin thực hiện các điều kiện chuẩn ; khi đó, hệ thức trên chuyển sang các đại lượng chuẩn :

$$\Delta_{pu}G^{o} = -\mathscr{E}^{o}.n_1.n_2.F$$

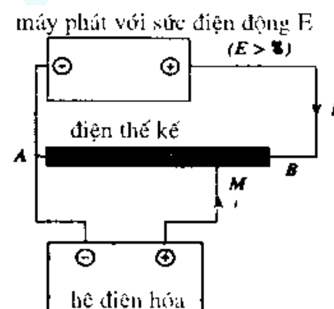
Hay là : $\Delta_{pu}G^{o} = n_2.\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o} - n_1.\Delta_{pu}\tilde{G}_2^{o}$ và $\mathscr{E}^{o} = E_1^{o} - E_2^{o}$

do đó : $n_2.\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o} - n_1.\Delta_{pu}\tilde{G}_2^{o} = -n_1.n_2.F.(E_1^{o} - E_2^{o})$

Đồng nhất hóa : $\Delta_{pu}\tilde{G}_1^{o} = -n_1.F.E_1^{o}$ và $\Delta_{pu}\tilde{G}_2^{o} = -n_2.F.E_2^{o}$



Tư liệu 12. *Các trao đổi năng lượng điện động : theo quy ước, công điện động là : δW* = u . i . dt*



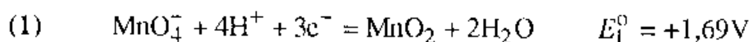
Tư liệu 13. *Lắp ráp theo phương pháp đo thế và tính thuận nghịch. Giả sử M_o là vị trí của điện thế kế triệt tiêu dòng điện trong hệ được nghiên cứu. Khi di chuyển nhẹ nhàng M từ bên trái của M_o sang bên phải của nó, hệ điện hóa học chuyển từ vai trò máy phát sang vai trò máy thu ở gần M_o , sự chuyển hóa hầu như là thuận nghịch.*

4.3.2. Áp dụng vào việc tính thế chuẩn

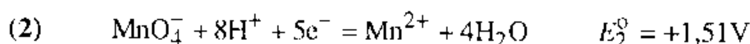
4.3.2.1. Tính E^o từ thế chuẩn của các cặp khác

Biết thế chuẩn của các cặp **(1)** : $MnO_4^- / MnO_2(r)$ và **(2)** : MnO_4^- / Mn^{2+} ta tính thế chuẩn của cặp **(3)** : $MnO_2(r) / Mn^{2+}$.

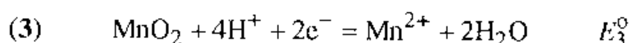
Ta viết các nửa phương trình electron của các cặp :



(1) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O \qquad E_1^o = +1{,}69V$



(2) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E_2^o = +1{,}51V$



(3) $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O \qquad E_3^o$

Theo các phương trình, ta có thể coi là : (2) = (1) + (3).

Các entanpi tự do chuẩn của các nửa phản ứng electron thỏa mãn hệ thức :

$$\Delta_{pu}\tilde{G}_2^o = \Delta_{pu}\tilde{G}_1^o + \Delta_{pu}\tilde{G}_3^o$$

Sử dụng hệ thức **(VIII.3)**, sau khi giản lược $-F$ ta thu được :

$$5.E_2^o = 3.E_1^o + 2.E_3^o \text{ tức là : } E_3^o = \frac{5.E_2^o - 3.E_1^o}{2} = \mathbf{1{,}24V}$$

Kiểu tính toán này thường gặp khi xây dựng giản đồ E -pH.

4.3.2.2. Tính E^o từ các hằng số cân bằng khác

Biết thế tiêu chuẩn của cặp Ag^+/Ag và tích số tan K_s của bạc clorua AgCl, tính thế tiêu chuẩn của cặp AgCl/Ag.

Nửa phương trình electron của cặp AgCl/Ag là :



(3) $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$

có thể được coi là sự kết hợp của hai quá trình :



(1) $AgCl = Ag^+ + Cl^-$ và **(2)** $Ag^+ + e^- = Ag$

Từ đó rút ra : **(3) = (1) + (2)**

Các entanpi tự do (*) chuẩn được liên kết bởi :

$$\Delta_{pu}\tilde{G}_3^o = \Delta_{pu}G_1^o + \Delta_{pu}\tilde{G}_2^o$$

tức là : $-n_3.F.E_3^o = (-R.T.\ln K_s) + (-n_2.F.E_2^o)$

từ đó : $E_3^o = \dfrac{n_2.E_2^o}{n_3} + \dfrac{2{,}3R.T.\log K_s}{n_3.F}$

tức là, ở 298K : $\mathbf{E^o = (AgCl/Ag) = E^o(Ag^+/Ag) - 0{,}059.\ pK_s(AgCl)}$

<u>*Chú ý:*</u>

Phương pháp này có thể được thay thế bằng phương pháp đã được sử dụng trong chương này cho tới đây và dựa trên tính liên tục của thế ; nó thường cho phép xác minh kết quả thu được bằng tính liên tục.

(*) Sử dụng các $\Delta_{pu}G_i^o$ và các $\Delta_{pu}\tilde{G}_i^o$ cũng cho phép tính các hằng số cân bằng từ tổ hợp các phương trình cân bằng (xem bài tập 5, 7, 8 và 10).

► Luyện tập : BT 6 và 7.

5 Sử dụng các giản đồ thế -pH

5.1. Ích lợi của các giản đồ *E*-pH

Công thức Nernst có thể được lập từ các thế hóa học, và các thế oxi hóa - khử cho phép dự kiến các phản ứng *tự nhiên*, nghĩa là diễn biến phù hợp với Nguyên lí thứ hai của Nhiệt động học (các phản ứng *có khả năng về nhiệt động*).

Các giản đồ thế -pH cho thấy các phản ứng *tự nhiên* giữa các phần tử của hệ nhờ vào tiêu chuẩn sau :

Khi một hệ ở cân bằng, tất cả các cặp oxi hóa - khử có mặt có cùng một thế. Do đó, hai chất thuộc về các cặp oxi hóa - khử khác nhau chỉ có thể cùng tồn tại nếu tồn tại các giá trị pH mà tại đó thế oxi hóa - khử của chúng có cùng một giá trị, nghĩa là nếu các vùng trội hoặc vùng tồn tại của chúng có một phần chung.

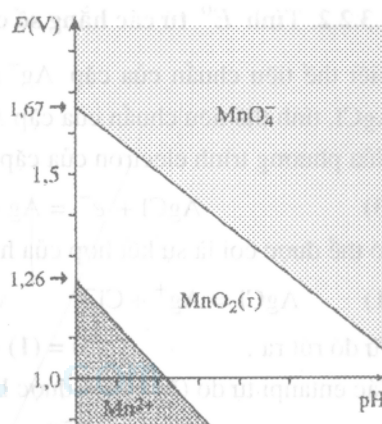
Ta làm rõ một vài thí dụ về việc sử dụng các giản đồ này.

5.2. Các thí dụ về việc sử dụng giản đồ *E*-pH

5.2.1 Sử dụng giản đồ của một nguyên tố duy nhất

Giản đồ này cho phép đánh giá độ bền nội tại của các phần tử khác nhau tương ứng với nguyên tố :

- Nếu mỗi phần tử được nghiên cứu có một vùng trội hay tồn tại so với các phần tử láng giềng, thì không một phần tử nào trong chúng có khuynh hướng tự phân hóa.
- Hai chất có ranh giới chung không thể cùng tồn tại và hướng tới phản ứng với nhau (*tư liệu* 14).



Tư liệu 14. *Các vùng trội của các ion* MnO_4^- *và* Mn^{2+} *tách rời nhau : hai chất này không thể cùng tồn tại và dung dịch là trung tâm của phản ứng tạo thành* MnO_2.

5.2.2. Sự chồng lên nhau của nhiều giản đồ

Khi chồng lên nhau nhiều giản đồ hoặc phần của giản đồ tương ứng với các nguyên tố khác nhau, có thể xác định được các phần tử không thể cùng tồn tại trong dung dịch và do đó dự kiến các phản ứng có thể diễn ra tại đó ; hai chất không có miền chung không thể cùng tồn tại và có xu hướng phản ứng với nhau.

■ **Độ bền của dung dịch nước của các phần tử**

Khi đặt chồng giản đồ của một nguyên tố lên giản đồ của nước, ta có thể xác định xem phần tử nào có thể phản ứng với nước, hoặc là oxi hóa nó (thường tạo thành oxi), hoặc là khử nó (thường tạo thành hiđro).

■ **Độ bền của dung dịch nước thoáng khí**

Nếu dung dịch tiếp xúc với không khí, một số chất có thể bị oxi hóa bởi oxi ; khi đó phải tính đến áp suất của oxi, hầu như không đổi và bằng $p^{o}/5$.

5.3. Giới hạn sử dụng giản đồ *E* - pH

Có thể là các phản ứng dự kiến từ các giản đồ *E* - pH không quan sát được, vì trong các điều kiện thí nghiệm, tốc độ phản ứng của chúng là rất nhỏ. Thực vậy, thí nghiệm chỉ ra rằng *sự phong tỏa động học* rất thường gặp trong các hiện tượng oxi hóa - khử.

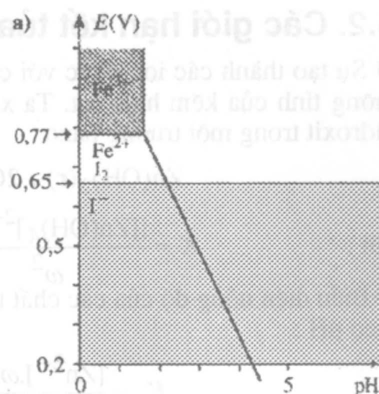
Thí dụ : Các dung dịch nước của kali pemanganat hay dung dịch nước của kali hay amoni peroxođisunfat là giả bền ở nhiệt độ thường, vì phản ứng *tự nhiên* oxi hóa nước thành oxi là rất chậm.

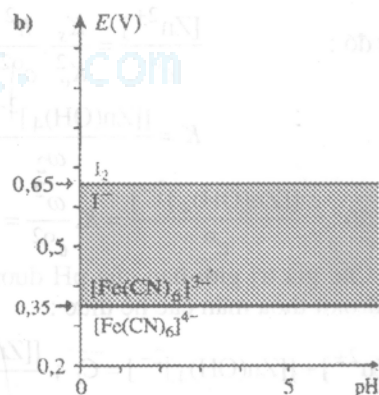
Cũng có thể quan sát được các phản ứng khác nếu chúng sử dụng các chất không được xét đến trong việc lập giản đồ. Đó là trường hợp khi dung dịch chứa các chất có khả năng tạo thành phức chất hoặc kết tủa.

Thí dụ : Khi có mặt các ion xianua CN^-, các tính chất oxi hóa - khử của cặp sắt (III)/sắt (II) bị thay đổi mạnh mẽ do phản ứng tạo phức dẫn đến các ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và $[Fe(CN)_6]^{4-}$; như vậy, sắt (III) trở nên không có khả năng oxi hóa các ion iođua, trong khi phản ứng là định lượng khi không có mặt ion xianua (*tư liệu* 15).

Ta minh họa điều này bằng các thí dụ về kẽm và đồng.

➤ **Luyện tập : BT 10, 11 và 15.**





Tư liệu 15. *a) Các vùng trội của các ion Fe^{3+} và I^- là tách rời nhau ; hai chất không thể cùng tồn tại và dung dịch là trung tâm của phản ứng :*



$$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

b) Sự tạo phức của các ion sắt hạ thấp thế của cặp Fe(III)/ Fe(II) ; các ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và I^- có một vùng trội chung ; vậy chúng có thể cùng tồn tại.

6 Giản đồ thế -pH của kẽm

*Chương trình của các lớp MP^*, MP, PT^* và PT chỉ ra rằng "đối với các giản đồ E – pH của kẽm và của đồng, **chỉ đòi hỏi việc đọc các giản đồ**. Tuy nhiên việc xây dựng chúng là một bài tập áp dụng tuyệt vời.*

6.1. Đặt vấn đề

■ Xác định các chất được nghiên cứu và trạng thái oxi hóa của chúng :

$Zn(r)$; Zn^{2+} ; $Zn(OH)_2(r)$; $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Theo *tư liệu* 16. không có chất oxi hóa - khử lưỡng tính và do đó không có khả năng phân hóa.

■ Ta chọn nồng độ C_t :

$$[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] \leq C_t = 0{,}010 mol.l^{-1}$$

■ Số liệu ở 298K :

- $pK_s = 17{,}0$ đối với $Zn(OH)_2$; $Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2OH^-$;

$$K_s = \frac{[Zn^{2+}].\omega^2}{c^{o3}}$$

- $\log \beta_4 = 15{,}5$ đối với $[Zn(OH)_4]^{2-}$; $Zn^{2+} + 4OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$;

$$\beta_4 = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}].c^{o4}}{[Zn^{2+}].\omega^4}$$

- $Zn^{2+}/Zn : E_1^o = -0{,}76V$

Số oxi hóa	Phần tử
II	ion tetrahiđroxo zincat (II) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ kẽm (II) hiđroxit $Zn(OH)_2(r)$ ion kẽm (II) Zn^{2+}
0	kim loại Zn (t)

Tư liệu 16. *Các phần tử khác nhau chứa nguyên tố kẽm.*

6.2. Các giới hạn kết tủa

■ Sự tạo thành các ion phức với các ion hiđroxit là nguồn gốc đặc trưng lưỡng tính của kẽm hiđroxit. Ta xác định hằng số của phản ứng hòa tan hiđroxit trong môi trường bazơ :



$$Zn(OH)_2(r) + 2OH^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

với : $$K = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}].c^o}{\omega^2} = K_s.\beta_4 = 10^{-1,5}$$

■ Biểu diễn nồng độ của các chất trong dung dịch **bão hòa kẽm hiđroxit** theo pH :

$$K_s = \frac{[Zn^{2+}].\omega^2}{c^{o3}} = \frac{[Zn^{2+}].K_e^2.c^o}{h^2}$$

từ đó : $$\frac{[Zn^{2+}]}{c^o} = \frac{K_s}{K_e^2}.\frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{11-2pH}$$

vì : $$K = \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}].c^o}{\omega_2}$$

từ đó : $$\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{c^o} = K.\frac{\omega^2}{c^{o2}} = K.K_e^2.\frac{c^{o2}}{h^2} = 10^{2pH-29,5}$$

■ Các giá trị giới hạn của pH dương hợp với sự tồn tại của kết tủa kẽm hiđroxit thỏa mãn các hệ thức :

$$[Zn^{2+}] + [[Zn(OH)_4]^{2-}] = C_t \ ; \ \frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{c^o} = 10^{2pH-29,5} \ ;$$

$$\frac{[Zn^{2+}]}{c^o} = 10^{11-2pH} \ ;$$

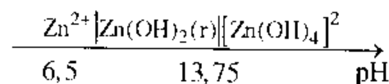
Tức là, với $C_t = 0,010 mol.l^{-1}$:

$$10^{11-2pH} + 10^{2pH-29,5} \le 10^{-2}$$

Ta có thể giải phương trình trùng phương trình ở h, nhưng ta cũng có thể nhận thấy là thông thường hai số hạng này có giá trị rất khác nhau :

- Giả sử $[Zn^{2+}] >> [[Zn(OH)_4]^{2-}]$; phương trình trở thành : $10^{11-2pH} = 10^{-2}$, dung dịch có $\mathbf{pH_1 = 6,5}$.
- giả sử $[Zn^{2+}] << [[Zn(OH)_4]^{2-}]$; phương trình trở thành : $10^{2pH-29,5} = 10^{-2}$, dung dịch có $\mathbf{pH_2 = 13,75}$

Tư liệu 17 trình bày các kết quả nghiên cứu.



Tư liệu 17. *Các dạng khác nhau của kẽm (II) theo* pH *đối với* $C_t = 0,010 mol.l^{-1}$

6.3. Nghiên cứu cặp kẽm (II)/kẽm (0)

■ Giữa pH = 0 và pH = 6,5, dạng trội của kẽm (II) là ion kẽm Zn^{2+} ; ta viết nửa phương trình electron của cặp kẽm (II) /kẽm (0) ở pH = 0 và công thức Nernst tương ứng :

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn \text{ và } E_1 = E_1^o + \frac{0,059}{2}.\log\frac{[Zn^{2+}]}{c^o}$$

Trên ranh giới giữa vùng của kẽm (II) với vùng của kẽm kim loại, $[Zn^{2+}] = C_t$; với $C_t = 0,10 mol.l^{-1}$, phương trình của đường ranh giới là :

$$E_1 = -0,76 + \frac{0,059}{2}.\log\frac{C_t}{c^o} = \mathbf{-0,82V}.$$

■ Với $pH_2 \geq pH \geq pH_1$, kẽm (II) hiđroxit có mặt ; trong dung dịch bão hòa, nồng độ của Zn^{2+} được cố định bởi tích số tan của $Zn(OH)_2$:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{c^o} = \frac{K_S}{K_e^2} \cdot \frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{11-2pH}$$

Từ đó suy ra biểu thức của E_1, tức là E'_1 :

$$E_1^{'} = \left(E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} . \log \frac{K_s}{K_e^2} . \left(\frac{h}{c^o}\right)^2 \right)$$

Ở 298K : $\mathbf{E'_1 = -0,43 - 0,059.pH(V)}$

<u>*Chú ý :*</u> *Lượng* $E_1^o + \frac{0,059}{2} . \log \frac{K_s}{K_c^2}$ *biểu thị giá trị thế của cặp* Zn(II)/ Zn(0) ở pH = 0 *khi coi hiđroxit là đại diện của* Zn (II) *:*

$$E^o(Zn(OH)_2/Zn) = -0,43V$$

■ Với $pH \geq pH_2$, hiđroxit kẽm (II) không có mặt nữa ; dạng trội của kẽm (II) là ion tetrahiđroxozincat $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Trên ranh giới giữa các vùng của kẽm II và kẽm kim loại và ở phía trên nó :

$$[[Zn(OH)_4]^{2-}] = C_t$$

Quan hệ giữa các nồng độ $[[Zn(OH)_4]^{2-}]$ và $[Zn^{2+}]$ được suy ra từ β_4 :

$$[Zn^{2+}] = \frac{1}{\beta_4 . K_e^4} . \left(\frac{h}{c^o}\right)^4 . [[Zn(OH)_4]^{2-}] = \frac{1}{\beta_4 . K_e^4} . \left(\frac{h}{c^o}\right)^4 . C_t$$

Từ đó suy ra biểu thức của E_1, tức là E''_1 :

$$E_1^{''} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} . \log \frac{1}{\beta_4 . K_e^4} . \frac{C_t}{c^o} . \left(\frac{h}{c^o}\right)^4$$

Với $C_t = 0,010 mol.l^{-1}$: $\mathbf{E''_1 = +0,38 - 0,118.pH(V)}$

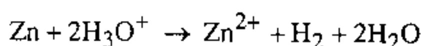
<u>*Chú ý :*</u> *Lượng* $E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} . \log \frac{1}{\beta_4 . K_e^4}$ *biểu thị giá trị thế của cặp* Zn(II)/Zn *ở* pH = 0 *khi coi ion phức là đại diện của* Zn (II) *:*

$$E^o([Zn(OH)_4]^{2-}/Zn) = +0,43V$$

6.4. Vẽ giản đồ và kết luận

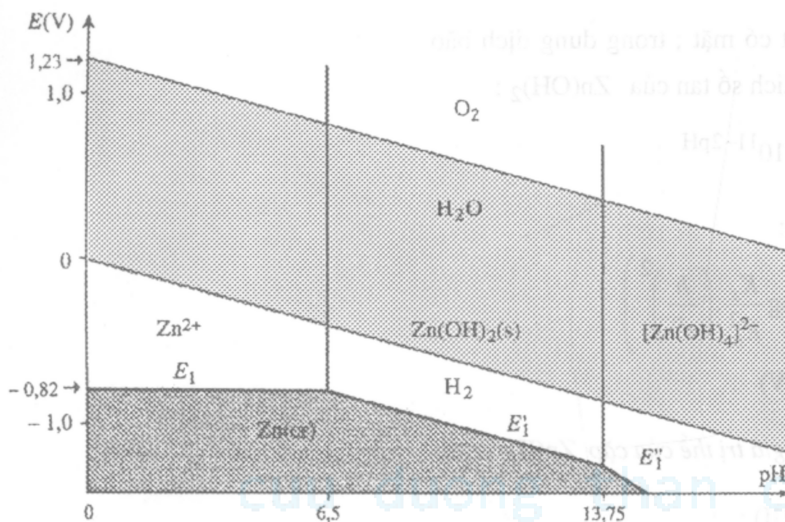
Giản đồ thu được được trình bày ở *tư liệu* 18 với giản đồ của nước. Với bất kì pH nào, vùng tồn tại của kẽm kim loại và vùng ổn định của nước là tách rời nhau (*tư liệu* 18). Như vậy kẽm kim loại không thể cùng tồn tại một cách bền khi tiếp xúc với môi trường nước ; chính xác hơn, **các dung dịch nước oxi hóa kẽm thành trạng thái kẽm (II) cho thoát ra hiđro :**

■ Các dung dịch axit có anion không có tính oxi hóa (axit clohiđric, axit sunfuric loãng và nguội, axit axetic) oxi hóa kim loại theo phản ứng cân bằng :



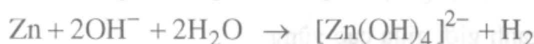
$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

Nếu axit dư, phản ứng là hoàn toàn : kim loại biến mất và ta thu được một dung dịch ion kẽm (II).



◀ **Tư liệu 18.** *Giản đồ E - pH của kẽm ở 25°C với $C_t = 0{,}010\text{mol}.l^{-1}$, sự chồng lên biểu đồ của nước.*

■ Các dung dịch cô của các bazơ cũng oxi hóa kim loại và cho dung dịch các ion zincat (II) theo phản ứng cân bằng :



$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

Thí nghiệm chỉ ra rằng phản ứng phát nhiệt mạnh và có thể dễ dàng sôi trào nếu nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng không được kiểm soát.

Giản đồ $E = f(\text{pH})$ của kẽm sẽ được sử dụng ở *mục* 8 để giải thích một vài giai đoạn của phương pháp thủy luyện kẽm .

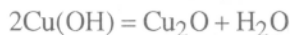
7 Giản đồ thế -pH của đồng

7.1. Chọn các phần tử và nồng độ tổng

■ Ta xác định các phần tử được nghiên cứu và trạng thái oxi hóa của chúng : Cu(r) ; Cu^+ ; Cu_2O(r) ; Cu^{2+} ;' $Cu(OH)_2$(r) (*tư liệu* 19).

Cu (I) là chất oxi hóa - khử lưỡng tính và vì thế có khả năng dị li.

Chú ý : Đồng (I) hiđroxit Cu(OH) *không tồn tại trong dung dịch, vì nó tự loại nước một cách tự phát để cho oxit tương ứng bền hơn theo phương trình – cân bằng :*



$$2Cu(OH) = Cu_2O + H_2O$$

■ Chọn nồng độ C_t :

$$[Cu^+] + [Cu^{2+}] \le C_t = 0{,}010\text{mol}.l^{-1}$$

■ Số liệu ở 298K :

- $pK_{s1} = 30{,}0$, đối với $Cu_2O + H_2O = 2Cu^+ + 2OH^-$ với

$$K_{s1} = \frac{[Cu^+]^2.\omega^2}{c^{o4}} ;$$

- $pK_{s2} = 20{,}0$, đối với $Cu(OH)_2 = Cu^{2+} + 2OH^-$, với

$$K_{s2} = \frac{[Cu^{2+}].\omega^2}{c^{o3}} ;$$

- Cu^+/Cu : $E_1^o = +0{,}52\text{V}$ và Cu^{2+}/Cu^+ : $E_2^o = +0{,}16\text{V}$.

Số oxi hóa	Phần tử
II	đồng (II) hiđroxit $Cu(OH)_2$(r) ion đồng (II) Cu^{2+}
I	đồng (I) oxit Cu_2O(r) ion đồng (I) Cu^+
0	đồng kim loại Cu (r)

Tư liệu 19. *Các phần tử khác nhau chứa nguyên tố đồng.*

7.2. Giới hạn kết tủa

Mỗi giới hạn kết tủa được xác định bằng cách giả định là ion được xét là đại diện duy nhất của nguyên tố đồng trong dung dịch ; như vậy nồng độ của nó bằng $C_t = 0{,}010 mol.l^{-1}$.

■ Giới hạn kết tủa của đồng (I) oxit tương ứng sự nghiệm đúng đồng thời hai hệ thức :

$$[Cu^+] = C_t \text{ và } K_{s1} = \frac{[Cu^+]^2.\omega^2}{c^{o4}}$$

Giá trị giới hạn của ω, tức là ω_1, và giá trị giới hạn của pH_1 tức là pH bắt đầu kết tủa đồng (I) oxit được suy ra từ đó :

$$\frac{\omega_1}{c^o} = (K_{s1})^{1/2}.\frac{c^o}{C_t} \text{ và } pH_1 = pK_e - pOH_1$$

Với $C_t = 0{,}010 mol.l^{-1}$, $pOH_1 = 13{,}0$ và $\mathbf{pH_1 = 1{,}0}$

■ Giới hạn kết tủa của đồng (II) hiđroxit tương ứng với sự nghiệm đúng đồng thời hai hệ thức :

$$[Cu^{2+}] = C_t \text{ và } K_{s2} = \frac{[Cu^{2+}].\omega^2}{c^{o3}}$$

Giá trị giới hạn của ω, tức là ω_2, và giá trị giới hạn của pH_2 tức là pH bắt đầu kết tủa đồng (II) hiđroxit được suy ra từ đó :

$$\frac{\omega_2}{c^o} = \sqrt{\frac{K_{s2}.c^o}{C_t}}$$

Với $C_t = 0{,}010 mol.l^{-1}$, $pOH_2 = 9{,}0$ và $\mathbf{pH_2 = 5{,}0}$

Ta tập hợp các kết quả trên vào một bảng (*tư liệu* 20).

pH / s.o	1,0	5,0	
II	Cu^{2+}	Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$
I	Cu^+	Cu_2O	Cu_2O
0	Cu	Cu	Cu

Tư liệu 20. *Bản chất các phần tử tùy theo* pH *của dung dịch.*

7.3. Nghiên cứu cặp đồng (I) / đồng (0)

■ Giữa pH = 0 và pH = 1, dạng trội của đồng (I) là ion đồng Cu^+ ; ta viết nửa phương trình electron của cặp đồng (I)/ đồng (0) ở pH = 0 và công thức Nernst tương ứng :

$$Cu^+ + e^- = Cu \text{ và } E_1 = E_1^o + 0{,}059.\log\frac{[Cu^+]}{c^o}$$

Trên ranh giới giữa vùng của đồng (I) và vùng của đồng kim loại, $[Cu^+] = C_t$; phương trình của đường ranh giới với $C_t = 0{,}010 mol.l^{-1}$ là :

$$E_1 = +0{,}52 + 0{,}059.\log\frac{C_t}{c^o} = \mathbf{+0{,}40V}$$

■ Với $pH \geq pH_1$, đồng (I) oxit có mặt ; trong dung dịch bão hòa, nồng độ Cu^+ được cố định bởi tích số tan của Cu_2O :

$$\frac{[Cu^+]}{c^o} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e}.\frac{h}{c^o} = 10^{-1-pH}$$

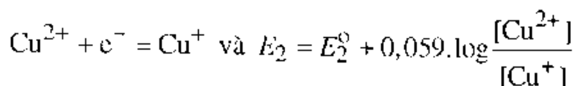
Biểu thức của E_1 tức là E_1' suy từ đó ra :

$$E_1' = E^o_{Cu^+/Cu} + 0{,}059.\log\frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e}.\left(\frac{h}{c^o}\right)$$

Tức là : $\mathbf{E'_1 = +0{,}46 - 0{,}059.pH(V)}$

7.4. Nghiên cứu cặp đồng (II)/đồng (I)

■ Nửa phương trình electron của cặp này và công thức Nernst tương ứng là :



$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+ \quad \text{và} \quad E_2 = E_2^o + 0,059.\log\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

■ Trên ranh giới phân chia các vùng trội của các ion Cu^{2+} và Cu^+ nồng độ của chúng bằng nhau : $[Cu^{2+}] = [Cu^+] = C_t/2$; vậy :

$$\mathbf{E_2 = E_2^o = 0,16V}$$

■ Với $pH_1 \le pH \le pH_2$, chỉ đồng (I) oxit có thể tồn tại ; trong dung dịch bão hòa, nồng độ Cu^+ được cố định bởi tích số tan K_{s1} :

$$\frac{[Cu^+]}{c^o} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e}.\frac{h}{c^o} = 10^{-1-pH}$$

Hơn nữa, nồng độ Cu^+ giảm rất nhanh khi pH tăng từ pH_1. Vậy ta coi là : $[Cu^{2+}] = C_t - [Cu^+] \approx C_t$.

Biểu thức của E_2 tức là E'_2 suy ra từ đó :

$$E'_2 = E_2^o + 0,059.\log\frac{K_e}{\sqrt{K_{s1}}}.\frac{[Cu^{2+}]}{c^o}.\frac{c^o}{h} \approx E_2^o + 0,059.\log\frac{K_e}{\sqrt{K_{s1}}}.\frac{C_t}{c^o}.\frac{c^o}{h}$$

Ở 298K, với $C_t = 0,010 mol.l^{-1}$: $\mathbf{E'_2 = 0,10 + 0,059.pH}$

■ Ở $pH_2 \le pH$, đồng (I) oxit và đồng (II) hiđroxit cùng tồn tại ; trong dung dịch bão hòa, nồng độ Cu^+ và Cu^{2+} được cố định bởi các tích số tan K_{s1} và K_{s2} :

$$\frac{[Cu^+]}{c^o} = \frac{\sqrt{K_{s1}}}{K_e}.\frac{h}{c^o} = 10^{-1-pH} \quad \text{và} \quad \frac{[Cu^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s2}}{K_e^2}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^2$$

Biểu thức của E_2 tức là E''_2 suy từ đó :

$$E''_2 = E_2^o + 0,059.\log\frac{K_{s2}}{\sqrt{K_{s1}}.K_e}.\left(\frac{h}{c^o}\right)$$

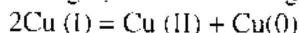
$$\mathbf{E''_2 = 0,69 - 0,059.pH(V)}$$

7.5. Vẽ giản đồ và kết luận

Giản đồ thu được được trình bày *ở tư liệu* 21.

Các đường cong biểu diễn E_1 và E_2 theo pH cắt nhau ở pH = 3 ; giá trị chung của chúng khi đó là : + 0,28V.

Với pH < 3 , vùng trội của đồng (I) so với đồng (0) và vùng trội của đồng (I) so với đồng (II) tách rời nhau : trong vùng này của pH, không tồn tại một giá trị nào của thế cho phép đồng (I) là phần tử trội. Đồng (I) nếu lúc đầu có mặt sẽ xảy ra phản ứng dị li theo cân bằng :

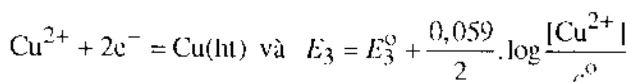


2Cu (I) = Cu (II) + Cu(0)

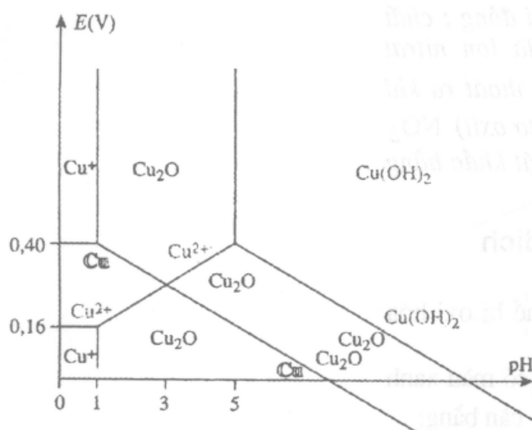
Vì vậy, ở vùng này của pH cần nghiên cứu lại hệ và chỉ xét đồng (0) và đồng (II).

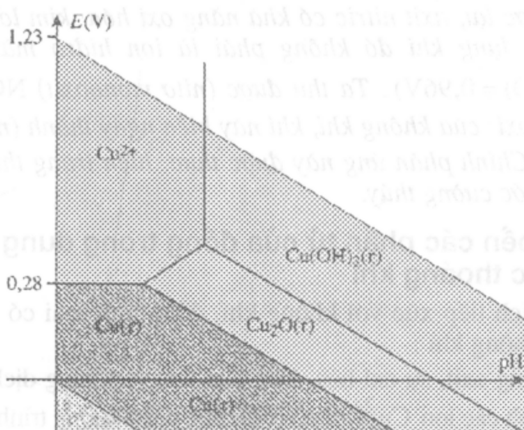
7.6. Nghiên cứu cặp đồng (II) /đồng (0)

■ Nửa phương trình electron của cặp này và công thức Nernst tương ứng là :



$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu(ht) \quad \text{và} \quad E_3 = E_3^o + \frac{0,059}{2}.\log\frac{[Cu^{2+}]}{c^o}$$





Tư liệu 21. *Giản đồ E -pH tạm thời của đồng với* $C_t = 0,010\text{mol}.l^{-1}$.

Tư liệu 22. *Giản đồ E - pH của đồng (với* $C_t = 0,010\text{mol}.l^{-1}$. *Chỉ các phần tử bền được mang sang. Ta chú ý là ion* Cu^{+} *không có mặt trên giản đồ nhưng đồng (I) lại được biểu thị bằng chất rắn* Cu_2O *; sự đặt chồng lên biểu đồ của nước.*

■ Phải xác định E_3^o, thế tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu khi biết các thế tiêu chuẩn của các cặp Cu^{+}/Cu và Cu^{2+}/Cu^{+}. Dùng công thức **(VIII. 2)** ta được :

$$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = \frac{E^o_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + E^o_{Cu^{+}/Cu}}{2}$$

Ở 298 K : $\quad E^o_{Cu^{2+}/Cu} = E_3^o = \mathbf{0,34V}$

■ Giữa pH = 0 và 3, phần tử duy nhất tương ứng với đồng (II) là ion đồng Cu^{2+} ; trên ranh giới giữa vùng của đồng (II) và đồng kim loại, $[Cu^{2+}] = C_t$.

Phương trình của ranh giới này, với $C_t = 0,010\text{mol}.l^{-1}$, là :

$$E_3 = +0,34 + \frac{0,059}{2}.\log.\frac{C_t}{c^o} = \mathbf{+0,28V}$$

Việc sửa lại giản đồ dẫn tới *tư liệu* 22, trên giản đồ này vùng ổn định nhiệt động của nước cũng được chỉ ra.

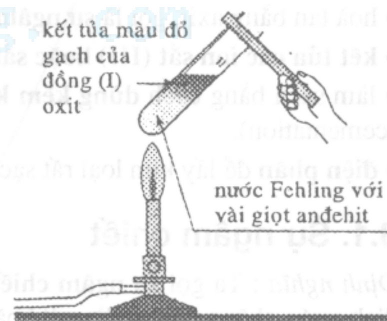
7.7. Giải thích

7.7.1. Độ bền nội tại của các phần tử của nguyên tố đồng

Với bất kì pH nào, đồng (0) và đồng (II) có một vùng trội hay vùng tồn tại . Ngược lại, đồng (I) chỉ biểu thị bởi "Oxit đồng hóa trị một" Cu_2O (*tư liệu* 23).

7.7.2. Độ bền các phần tử của đồng trong dung dịch nước

Với bất kì pH nào vùng tồn tại của đồng kim loại và vùng ổn định của nước có một phần chung : đồng kim loại có thể tồn tại một cách bền khi tiếp xúc với dung dịch nước. Ngay cả các dung dịch axit (với điều kiện anion không có tính oxi hóa – axit clohiđric, axit sunfuric loãng và nguội, axit axetic) cũng không thể oxi hóa kim loại để thoát ra hiđro : đồng là một kim loại quý.



Tư liệu 23. *Nước Fehling là một dung dịch bazơ chứa ion đồng (II) tạo phức với ion tactrat có màu xanh. Đun nóng hỗn hợp vài ml của nước này với vài giọt anđehit làm xuất hiện kết tủa màu đỏ gạch của đồng (I) oxit* Cu_2O.

Chú ý : Ngược lại, axit nitric có khả năng oxi hóa kim loại đồng ; chất oxi hóa tác dụng khi đó không phải là ion hiđro mà là ion nitrat ($E^o(NO_3^-/NO) = 0,96V$). *Ta thu được (nitơ monooxit)* NO *thoát ra khi tiếp xúc với oxi của không khí, khí này biến ngay thành (nitơ oxit)* NO_2 *(màu nâu). Chính phản ứng này được thực hiện trong thuật khắc bằng dung dịch nước cường thủy.*

7.7.3. Độ bền các phần tử của đồng trong dung dịch nước thoáng khí

Nếu dung dịch tiếp xúc với không khí, đồng kim loại có thể bị oxi hóa bởi oxi của không khí :

■ Ở môi trường axit, sự oxi hóa kim loại làm cho dung dịch có màu xanh bởi sự tạo thành các ion Cu^{2+} theo phản ứng của phương trình - cân bằng:



$$1/2O_2 + 2H_3O^+ + Cu \rightarrow 3H_2O + Cu^{2+}$$

■ Ở môi trường trung tính hoặc bazơ, sự oxi hóa kim loại diễn ra theo phương trình : $1/2O_2 + H_2O + Cu \rightarrow Cu(OH)_2$

▸ **Luyện tập : BT 16 và 17.**

8 Ứng dụng vào thủy luyện kim

Luyện kim trước hết là kĩ thuật điều chế các kim loại từ các quặng của chúng. Do tính chất oxi hóa của khí quyển trái đất, các quặng thường chứa các nguyên tố kim loại ở trạng thái oxi hóa ; phần lớn quặng là các oxit, các sunfua, các clorua hay cacbonat. Về mặt hóa học, việc chế biến các kim loại như vậy là sự khử, như điều ta đã thấy ở *chương* 7. Các quặng nói chung là các hợp chất phức hợp, việc thu kim loại thường đòi hỏi nhiều giai đoạn ; các giai đoạn diễn ra ở pha nước là phương pháp **thủy luyện kim**. Ta trình bày phương pháp này trong trường hợp của kẽm, phương pháp điều chế đảm bảo 90% sản lượng của thế giới về kim loại này.

Phương pháp thủy luyện kim diễn ra qua bốn giai đoạn liên tiếp gồm :

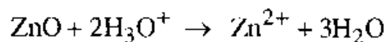
- hoà tan bằng axit, gọi là **sự ngâm chiết** ;
- **kết tủa các ion sắt (III) hoặc sắt (II)** ;
- làm sạch bằng cách **dùng kẽm kim loại để khử các kim loại tạp chất** (cementation).
- **điện phân** để lấy kim loại rất sạch.

8.1. Sự ngâm chiết

Định nghĩa : Ta gọi **sự ngâm chiết** là sự phân hủy quặng bằng một dung dịch nước, thông thường là axit hoặc kiềm.

Sự ngâm chiết được thực hiện trên nhiều quặng : đồng, kẽm, urani, nhôm. Các quặng kẽm sunfua (quặng kẽm) khi thiêu đốt sẽ tạo ra kẽm oxit ZnO hỗn hợp với các oxit kim loại khác là các kim loại quý và bẩn quặng. Hỗn hợp *nung thiêu* này được xử lí bằng dung dịch axit sunfuric (180 đến 190 g. l^{-1}, tức là vào khoảng $2 mol.l^{-1}$). Sự hòa tan được thực hiện ở 55 đến 65^oC, nhiệt lượng do sự hòa tan các oxit đem lại.

Kẽm oxit chuyển sang dung dịch theo phản ứng :



$$ZnO + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$$

Các oxit kim loại khác có trong hỗn hợp nung thiêu cũng chuyển vào dung dịch trừ chì oxit cho chì sunfat rất ít tan $(pK_s = 7,8)$. Các kim loại qúy như vàng và bạc cũng như bẩn quặng nói chung không tan. Sự hòa tan ZnO và các oxit khác tiêu thụ axit và như vậy pH tăng.

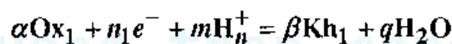
8.2. Tách loại ion sắt (III)

Trong quá trình ngâm chiết, môi trường trở nên oxi hóa do phần không khí đưa vào hoặc do đưa thêm mangan oxit hay kali pemanganat vào. Cách làm này có vai trò chủ yếu là oxi hóa ion Fe^{2+} thường có mặt thành ion Fe^{3+} (*xem* § 3.5.3). Một trong các khó khăn của phương pháp thủy luyện kẽm, đối với các quặng giàu sắt vẫn khai thác được hiện nay, là ở sự tách loại ion sắt (III). Do pH tăng, sắt (III) hiđroxit $Fe(OH)_3$ kết tủa ngay khi pH cao hơn 2 (*xem* §2.3). Sắt (III) hiđroxit có thể được tách khỏi dung dịch bằng cách lắng gạn. Nhưng nếu muốn thu hồi tối đa ion Zn^{2+} của dung dịch trong công nghiệp thì cần lọc và rửa kết tủa. Tuy nhiên sắt (III) hiđroxit lại rất khó lọc, nếu không nói là không thể lọc được theo phương pháp công nghiệp. Để giải quyết khó khăn này, nhiều quy trình được sử dụng cho phép thu được kết tủa phức tạp hơn nhưng dễ lọc : dung dịch thu được chứa ít hơn $1 g.l^{-1}$ nguyên tố sắt. Kết tủa được lọc chứa các tạp chất khác như chì sunfat. Sự **khử bằng kẽm** và sự **điện phân** sẽ được nghiên cứu trong chương sau, sau khi nghiên cứu động học các phản ứng điện hóa học.

➤ **Luyện tập : BT 16.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ **Cho cặp oxi hóa - khử Ox_1 / Kh_1 dùng n_1 electron trong nửa phản ứng khử theo :**



$$\alpha Ox_1 + n_1 e^- + mH_n^+ = \beta Kh_1 + qH_2O$$

♦ **Công thức Nernst tương ứng là :**

$$E = E^o - \frac{2,303.R.T}{F}.\frac{m}{n}.pH + \frac{2,303.R.T}{n.F}.\log\frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Kh})^\beta}$$

♦ **Entanpi tự do chuẩn của nửa phản ứng khử $\Delta_{pu}\tilde{G}_1^o$, liên hệ với thế tiêu chuẩn của nó bởi:**

$$\Delta_{pu}\tilde{G}_1^o = -n_1.F.E_1^o$$

■ **CÁC GIẢN ĐỒ THẾ - PH**

♦ **Định nghĩa**

Giản đồ thế - pH cho phép xác định trên mặt phẳng (pH, E), các vùng trội của các dạng tan khác nhau và các vùng tồn tại của các pha ngưng tụ có thể có tương ứng với các trạng thái oxi hóa khác nhau của nguyên tố được xét.

♦ **Các bước xây dựng giản đồ**

• **Xác định các phần tử được xét để lập giản đồ của nguyên tố nghiên cứu.**

• Phân loại các phần tử theo số oxi hóa tăng ; từ đó suy ra các cặp khác nhau cần nghiên cứu ở pH = 0 và viết nửa phương trình electron, sau đó áp dụng công thức Nernst tương ứng cho từng cặp.

• Với từng mức oxi hóa, xác định các giá trị pH giới hạn các vùng tồn tại hoặc vùng trội ; để làm việc này, dùng các hằng số cân bằng tương ứng : K_a cho các cân bằng axit - bazơ ; K_s cho các cân bằng hòa tan, và các hằng số tạo thành β_n cho các cân bằng tạo phức.

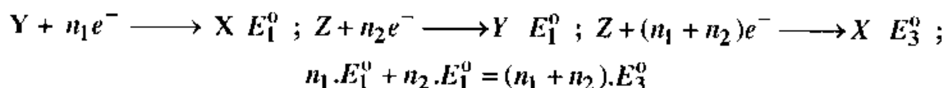
• Sau đó, dựa vào công thức Nernst và các quy ước đã chọn, lập các biến thiên thế của các cặp khác nhau theo pH.

• Vẽ các đường thẳng tương ứng khi lập phương trình của chúng.

• Kiểm tra xem mỗi mức oxi hóa có một vùng tồn tại hay vùng trội không. Với các trạng thái oxi hóa trung gian, cần xác minh rằng mỗi mức là trội đồng thời so với mức cao hơn và mức thấp hơn.

Một chất oxi hóa - khử lưỡng tính *Y* là một chất thuộc về hai cặp oxi hóa - khử và đóng vai trò là chất oxi hóa trong cặp này (cặp *Y/X*), và chất khử trong cặp kia (cặp *Z/Y*). Nếu tồn tại một khoảng pH sao cho $E_{Y/X}$ cao hơn $E_{Z/Y}$, các vùng tồn tại hoặc vùng trội của *Y* tách rời nhau. *Y* tự dị li cho các chất *X* và *Z*. Khi đó phải nghiên cứu khoảng pH tương ứng của cặp oxi hóa - khử mới *Z/X*.

Thế tiêu chuẩn của cặp Z/X có thể được tính từ các thế tiêu chuẩn của các cặp Z/Y và Y/X :



$$Y + n_1e^- \longrightarrow X \quad E_1^0 \;;\; Z + n_2e^- \longrightarrow Y \quad E_1^0 \;;\; Z + (n_1 + n_2)e^- \longrightarrow X \quad E_3^0 \;;$$

$$n_1.E_1^0 + n_2.E_1^0 = (n_1 + n_2).E_3^0$$

• Sau cùng, chỉ ra các chất trội ở các vùng khác nhau trên giản đồ đã chỉnh lại. Thường ta đặt giản đồ của nước chồng lên giản đồ đã lập ; bao giờ cũng phải chỉ ra giá trị C_t được dùng.

♦ Sử dụng giản đồ *E* - pH

Khi hệ ở cân bằng, tất cả các cặp oxi hóa - khử có mặt có cùng một thế : vì vậy, hai chất thuộc các cặp oxi hóa - khử khác nhau như vậy chỉ có thể cùng tồn tại nếu tồn tại một giá trị pH tại đó thế oxi hóa - khử của hai chất có cùng giá trị, nghĩa là nếu các vùng trội và vùng tồn tại của chúng có một phần chung. Các giản đồ thế -pH cho thấy rõ các phản ứng *tự nhiên* giữa các chất của một hệ.

♦ Độ bền của dung dịch nước của các phần tử

Chồng giản đồ của một nguyên tố lên biểu đồ tương ứng với nước, ta có thể xác định xem một số phần tử được xét nào đó có thể phản ứng với nước không, hoặc oxi hóa nước (thường thành oxi), hoặc khử nước (thường thành hiđro).

♦ Độ bền của dung dịch nước thoáng khí

Nếu dung dịch tiếp xúc với không khí, một số chất có thể bị oxi hóa bởi oxi ; khi đó phải tính đến áp suất của oxi, gần như không đổi và bằng $p^0/5$.

■ GIẢN ĐỒ CỦA CÁC KIM LOẠI THÔNG DỤNG

Các giản đồ này nêu bật các tính chất sau :

• Các dung dịch nước oxi hóa sắt và kẽm đến trạng thái sắt (II) và kẽm (II) cho thoát khí hiđro. Đồng không bị tác động bởi nước và các dung dịch axit có anion không oxi hóa : đồng là một kim loại *quý*.

• Khi có mặt oxi, sắt , kẽm và đồng có thể bị oxi hóa.

• Kẽm hiđroxit là chất lưỡng tính.

BÀI TẬP

Các số liệu cần để giải các bài tập (khối lượng mol nguyên tử, các thế tiêu chuẩn) tìm ở trong các bảng của phụ lục.

Nói chung, nhiệt độ là 25°C *và ta sẽ lấy :* $\frac{R.T}{F}.\ln(10)$ = 0,06V *hay* 0,059V *tùy mức độ chính xác yêu cầu.*

Áp dụng trực tiếp bài giảng

1 Sử dụng các số oxi hóa

1) Cân bằng các phương trình sau bằng cách dùng các số oxi hóa, phân tích các phản ứng tương ứng : phản ứng nào là oxi hóa - khử ?

a) $Cu_2O + Cu_2S \rightarrow Cu + SO_2$; **b)** $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$;

c) $2NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$; **d)** $CO_2 + C \rightarrow CO$;

e) $Fe^{3+} + I^- \rightarrow Fe^{2+} + I_2$;

f) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$.

2) Dựa vào các số oxi hóa, xác định số electron sử dụng trong các nửa phản ứng của các cặp sau, rồi viết các nửa phương trình :

a) NO_3^- / NH_3 ; **b)** PbO_2 / Pb^{2+} ;

c) SO_4^{2-} / H_2S ; **d)** O_2 / H_2O_2 .

3) Viết công thức Nernst tương ứng với các cặp khác nhau ở câu hỏi **(2)**.

2 Công thức Nernst

Tính thế của một điện cực so với điện cực hiđro tiêu chuẩn :

a) bạc, trong dung dịch bạc nitrat 0,10 mol. l^{-1} ;

b) sắt, trong dung dịch muối Mohr 0,25 mol. l^{-1} ;

c) đồng, trong dung dịch đồng (II) sunfat 1,0 mmol. l^{-1} ;

d) platin, trong dung dịch chứa 0,10 mol. l^{-1} sắt (II) sunfat và 0,20 mol. l^{-1} sắt (III) sunfat ;

e) platin mạ, trong dung dịch kali clorua ở 0,50mol. l^{-1}, dưới áp suất clo là 2,5bar.

Muối Mohr có công thức : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$.

3 Tính các hằng số cân bằng oxi hóa - khử từ E^o

Tính các hằng số của phản ứng oxi hóa - khử sau ; kết luận :

a) kim loại bạc và axit nitric ;

b) kim loại bạc và ion đồng (II) ;

c) kim loại đồng và axit clohiđric ;

d) ion đồng (II) và ion sắt (II) ;

e) ion pemanganat và kim loại sắt.

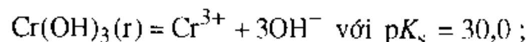
Chú ý : Trong mỗi trường hợp, viết phương trình có các hệ số hợp thức nguyên đơn giản nhất.

4 Sự dị li từ E^o

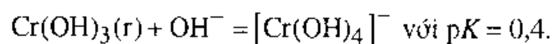
1) Nghiên cứu sự di li có thể của dung dịch coban (II) clorua 0,10 mol. l^{-1}, pH = 0. Tính thành phần ở cân bằng.

2) Nghiên cứu sự dị li có thể của dung dịch natri clorat $Na^+ + ClO_3^-$ 0,10 mol. l^{-1}. Tính thành phần ở cân bằng với giả định là một lượng dư axit sunfuric giữ cho pH không đổi và bằng 0.

Số liệu :



$E^o(Co^{2+}/Co) = -0,29V; E^o(Co^{3+}/Co^{2+}) = +1,80V;$



$E^o(ClO_4^-/ClO_3^-) = +1,19V; E^o(ClO_3^-/HClO) = 1,43V.$

5 Các vùng trội và vùng tồn tại

1) Crom (III) hiđroxit $Cr(OH)_3$ là lưỡng tính và ít tan; chất này tham gia vào hai cân bằng :

$Cr(OH)_3(r) = Cr^{3+} + 3OH^-$ với $pK_s = 30,0$;

$Cr(OH)_3(r) + OH^- = [Cr(OH)_4]^-$ với $pK = 0,4$.

Vùng tồn tại của $Cr(OH)_3$ (r) là vùng nào trong dung dịch crom (III) nitrat 0,10 mol. l^{-1} ?

Vùng trội của ion crom (III) Cr^{3+} là vùng nào? Vùng trội của ion tetrahiđroxo cromat (III) $[Cr(OH)_4]^-$?

2) Biểu diễn nồng độ của ion crom (III) Cr^{3+} theo pH trong dung dịch trên.

6 Tính E^o từ các E^o khác

1) Xác định thế tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe.

2) Xác định thế tiêu chuẩn của cặp NO_3^-/NO.

3) Xác định thế tiêu chuẩn của cặp $ClO_4^-/HClO$.

Số liệu : $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$;

$E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$; $E^o(HNO_2/NO) = +0,98V$;

$E^o(NO_3^-/HNO_2) = +0,94V$;

$E^o(ClO_4^-/ClO_3^-) = +1,19V$; $E^o(ClO_3^-/HClO) = 1,43V$.

7 Tính E^o từ $\Delta_{pu}G^o$

Xác định thế tiêu chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong môi trường xianua biết rằng Fe^{3+} và Fe^{2+} đều tạo thành các hợp chất hexaxianua với các hằng số tạo thành tổng quát β_6 tương ứng là 10^{31} và 10^{24} :

1) bằng cách sử dụng hệ thức giữa thế tiêu chuẩn và entanpi tự do ;

2) bằng cách sử dụng tính liên tục của thế.

8 Thế tiêu chuẩn biểu kiến $E^{o*} = f(pH)$

1) Xét cặp $Mg^{2+}/Mg(r)$; (r) chỉ ra rằng đó là cấu tử ở trạng thái rắn.

Ở 298K, $E^o(Mg^{2+}/Mg) = -2,37V$. pK_s của $Mg(OH)_2$ là 11,0.

a) Xác định thế tiêu chuẩn của cặp $Mg(OH)_2/Mg(r)$.

b) Từ đó suy ra biểu thức E^{o*}, thế chuẩn biểu kiến, của cặp Mg(II)/Mg(0) theo hàm của pH. Vẽ đường biểu diễn tương ứng.

2) Xét cặp S/H_2S mà thế chuẩn ở 298K bằng 0,14V. Các hằng số axit của H_2S tương ứng với pK_{a1} và pK_{a2} lần lượt bằng 7,0 và 13,8.

a) Xác định khoảng pH tương ứng với các vùng trội của các dạng khác nhau của lưu huỳnh (-II).

b) Viết công thức Nernst cho cặp S/H_2S và từ đó suy ra các thế tiêu chuẩn của cặp S/HS^- và S/S^{2-}. Từ đó suy ra biểu thức *thế tiêu chuẩn biểu kiến* của cặp S(0)/S(-II) theo hàm của pH. Vẽ đường biểu diễn tương ứng.

Dữ kiện : Thế tiêu chuẩn biểu kiến của một cặp là thế của cặp đó khi tất cả hoạt độ của các thành phần bằng đơn vị, trừ nồng độ của ion H_3O^+.

9 Lập giản đồ $E = f(pH)$ của nguyên tố xeri

Lập giản đồ $E = f(pH)$ của nguyên tố xeri đối với nồng độ vẽ bằng $10mmol.l^{-1}$.

Số liệu : $E^o(Ce^{3+}/Ce) = -2,33V$;

$E^o(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,74V$; $Ce(OH)_3(r)$: $pK_{s1} = 21$; $Ce(OH)_4$ (r) : $pK_{s2} = 50$.

10 Đọc giản đồ $E = f(pH)$ của nguyên tố thủy ngân

Tư liệu cho sau đây trình bày giản đồ $E = f(pH)$ của nguyên tố thủy ngân ở 25°C. Nó được vẽ với các quy ước sau :

- nồng độ tổng cộng các nguyên tử thủy ngân hòa tan, C_t bằng $10mmol.l^{-1}$ khi không có pha rắn ;
- ranh giới giữa các phần tử tan tương ứng với sự bằng nhau của *các nồng độ nguyên tử* của các dạng chứa thủy ngân ;
- chỉ xét bốn phần tử sau : thủy ngân kim loại Hg (lỏng nguyên chất), thủy ngân (II) oxit HgO (rắn nguyên chất), ion thủy ngân (II) Hg^{2+} (trong dung dịch) và ion thủy ngân (I) Hg_2^{2+} (trong dung dịch) ;
- lấy $(RT/F).\ln10 = 0,06V$.

1) Xác định từng vùng được kí hiệu từ *A* đến *D*, và xác định đó là vùng ổn định hay vùng trội của phần tử được xét.

Sau đây, mỗi phần tử sẽ được chỉ ra trong bài bằng chữ của vùng tương ứng.

2) Xác định các thế chuẩn của E_1^o và E_2^o của các cặp Hg(II)/Hg(I) và Hg(II)/Hg(0), dựa vào giản đồ.

3) Viết phương trình cân bằng của phản ứng $A \rightarrow D$ và xác định tích số tan tương ứng.

4) Độ dốc của các đoạn 4 và 5 là bao nhiêu ? Xác minh sự phù hợp với giản đồ.

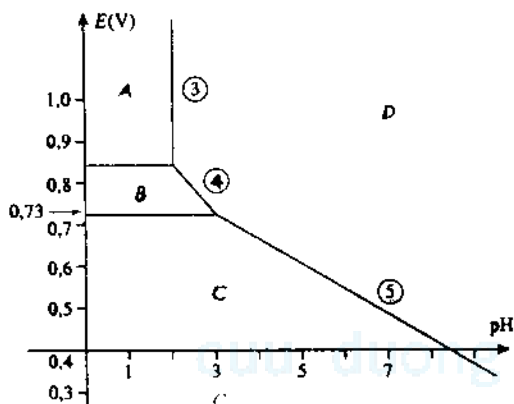
5) Cân bằng phương trình oxi hóa - khử : $B = C + D$. Dựa vào giản đồ, tính hằng số cân bằng K của phương trình.

6) Biểu diễn các đường thẳng Δ và Δ' giới hạn vùng ổn định của nước với các quy ước $p(H_2) = p(O_2) = P^o$.

a) Kim loại thủy ngân có bị tác dụng bởi một axit mạnh không có tính oxi hóa như axit sunfuric loãng hay không ?

b) Có tồn tại một phần tử có thể oxi hóa nước không?

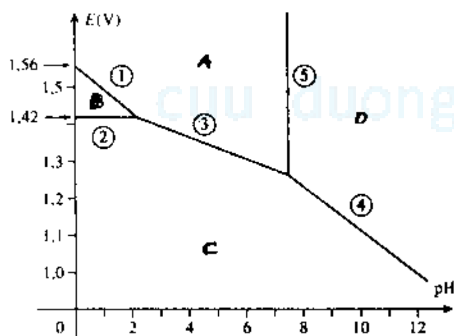
c) Các phần tử có khả năng bị oxi hóa bởi oxi của không khí là những phần tử nào ? Viết các phản ứng oxi hóa có thể ở pH = 5.



11 Đọc giản đồ $E = f(\text{pH})$ của nguyên tố clo

Tư liệu dưới đây trình bày giản đồ $E = f(\text{pH})$ của nguyên tố clo ở $25^{o}C$. Nó được vẽ theo các quy ước sau :

- nồng độ tổng các nguyên tử clo trong pha nước C_t bằng 0,10 mol. l^{-1};
- ranh giới giữa các chất tan tương ứng với sự cân bằng *nồng độ nguyên tử* của các dạng chứa clo ;
- chỉ xét bốn phần tử sau : clo Cl_2 *trong dung dịch*, axit hipoclorơ HClO, ion hipoclorit ClO^- và ion clorua Cl^- ;
- lấy $(R.T/F).\ln 10 = 0,06$V.



1) Xác định từng vùng được xác định vị trí từ *A* đến *D* ; xác định số oxi hóa của nguyên tố clo trong từng vùng.

Sau đây, mỗi phần tử sẽ được chỉ ra trong bài bằng chữ của vùng tương ứng.

2) Dựa vào giản đồ, xác định các thế tiêu chuẩn E_1^o và E_2^o của các cặp *A/B* và *B/C*. Từ đó suy ra thế tiêu chuẩn của cặp *A/C*.

3) Viết phương trình cân bằng của phản ứng $A \rightarrow D$ và xác định hằng số cân bằng tương ứng.

4) Độ dốc của các đoạn 1, 3 và 4 là bao nhiêu ? Xác minh sự phù hợp với giản đồ.

5) Cân bằng phương trình oxi hóa - khử : $B = A + C$. Dựa vào các thế tiêu chuẩn, tính hằng số cân bằng *K*.

6) Nước Javel là một hỗn hợp được giả định là đẳng mol của natri clorua và natri hipoclorit.

a) Với $C_t = 0,10$ mol.l^{-1} thì pH là bao nhiêu ? Thế oxi hóa - khử của hệ là bao nhiêu ?

b) Rất không nên axit hóa dung dịch : xác minh nhận xét này bằng việc mô tả điều gì xảy ra khi cho thêm một lượng dư axit mạnh.

c) Khi cho thêm nước Javel vào một dung dịch sắt (II) sunfat vừa mới điều chế, ta quan sát thấy sự xuất hiện của một kết tủa màu nâu. Giải thích quan sát này bằng cách đặt chồng lên nhau các giản đồ *E* - pH của các nguyên tố sắt và clo. Viết phương trình - cân bằng của phản ứng.

12 Lập giản đồ $E = f(\text{pH})$ của nguyên tố iot

Ta quan tâm đến tính khử của ion I^- trong dung dịch nước, ở $25^{o}C$ cho các giá trị thế tiêu chuẩn của các cặp : I_2/I^- : $E_1^o = 0,62$V ; IO_3^-/I_2 : $E_2^o = 1,20$V.

1.a) Viết các phản ứng electron tương ứng với hai cặp này. Biểu diễn thế tiêu chuẩn biểu kiến E^{o*} của từng cặp theo hàm của pH.

Đưa lên cùng một giản đồ biến thiên $E^{o*} = f(\text{pH})$ của mỗi cặp.

b) Chứng minh rằng tùy theo giá trị pH của dung dịch, sự oxi hóa các ion I^- có thể dẫn tới hoặc I_2 hoặc IO_3^-.

Hoàn chỉnh giản đồ $E^{o*} = f(\text{pH})$ trong vùng pH mà I^- tự oxit hóa trực tiếp thành IO_3^-.

2) *Áp dụng :* Ta cho vào trong một lít nước 1m mol I^-, 1mmol IO_3^- và 1mmol xut.

a) Tính giá trị thế cân bằng của dung dịch.

b) Ta axit hóa dần dần hỗn hợp trên cho tới khi thu được pH cuối bằng 2.

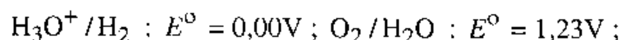
Phản ứng oxi hóa - khử nào xảy ra ? Biểu diễn và tính hằng số cân bằng tương ứng.

Nồng độ cân bằng của các chất IO_3^-, I_2 và I^- là bao nhiêu ?
Từ đó suy ra giá trị thế cân bằng của dung dịch.

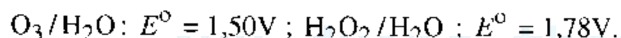
13 Tính bền của nước

1) Vẽ giản đồ $E = f(\text{pH})$ cho các cặp oxi hóa - khử của nước trong trường hợp $C_t = 0,1$ mol.l^{-1} và P_t = 1,0 bar.

• Các thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn :



H_3O^+/H_2 : $E^o = 0,00V$; O_2/H_2O : $E^o = 1,23V$;



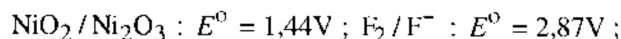
O_3/H_2O: $E^o = 1,50V$; H_2O_2/H_2O : $E^o = 1,78V$.

• Cân bằng : $H_2O_2 = HO_2^- + H^+$, $pK_a = 11,63$.

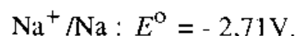
2) Giản đồ được chia thành các vùng khác nhau : chỉ rõ ý nghĩa của mỗi vùng, đặc biệt vùng ổn định của nước.

Chỉ ra trong những điều kiện nào của pH hoặc của thế có thể oxi hóa hoặc khử nước.

3) Cho các thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn của các cặp sau:



NiO_2/Ni_2O_3 : $E^o = 1,44V$; F_2/F^- : $E^o = 2,87V$;



Na^+/Na : $E^o = -2,71V$.

Mô tả sự biến hóa của các cặp oxi hóa - khử khi có mặt nước.

14 Tính bền của dung dịch nước của hipoclorit

1) Thế oxi hóa - khử (tính bằng V) của hệ oxi hóa - khử ClO^-/Cl^- được cho bởi biểu thức :

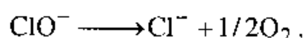
$$E_{ClO^-/Cl^-} = 1,67 - 0,06.\text{pH} + 0,06.\log\frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

a) Viết cân bằng oxi hóa - khử tương ứng với hệ này.

Đưa lên giản đồ $E = f(\text{pH})$ các cân bằng oxi hóa - khử khác nhau của nước đường cong biểu diễn các biến thiên $E(ClO^-/Cl^-)$.

Thảo luận tính bền của anion hipoclorit ClO^- trong dung dịch nước.

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng :



$$ClO^- \longrightarrow Cl^- + 1/2O_2.$$

Kết luận gì có thể rút ra từ đó ?

2) Thực tế, trừ khi có mặt các chất xúc tác (MnO_2, NiO_2, CoO_2) hay dưới tác động của ánh sáng, nước phản ứng rất chậm với hipoclorit.

a) Trước hết chỉ ra những oxit nào của coban phản ứng với nước (với các dung dịch mà 7 < pH < 14).

b) Dự kiến sự biến hóa của dung dịch hipoclorit khi có mặt coban oxit CoO. Chỉ ra vai trò xúc tác của CoO_2.

Số liệu : $E^o(CoO_2/Co_2O_3) = 1,48V$;

$E^o(Co_2O_3/Co_3O_4) = 1,02V$;

$E^o(Co_3O_4/CoO) = 0,78V$;

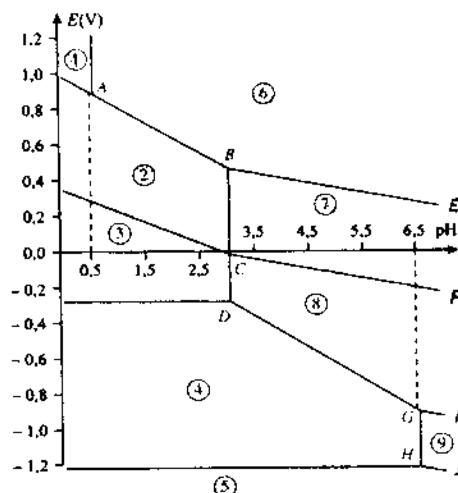
$E^o(CoO_2/Co_2O_3) = 1,48V$.

15 * Đọc các giản đồ $E = f(\text{pH})$ và sử dụng

Để nghiên cứu một số tính chất của vanađi và các dẫn xuất của nó, ta dùng biểu đồ đơn giản dưới đây, được vẽ ở môi trường axit : thế $E = f(\text{pH})$ của vanađi, V(r) liên hợp với các phần tử tan trong nước : V^{2+}, V^{3+}, VO_2^+ và VO^{2+} (mỗi phần tử có nồng độ 0,1 mol.l^{-1}) và với các hiđroxit rắn của chúng được lần lượt đánh dấu là (I), (II), (III) và (IV).

cặp	VO_2^+/VO^{2+}	VO^{2+}/V^{3+}	V^{3+}/V^{2+}	$V^{2+}/V(r)$	$O_2(k)/H_2O$
E^o (V)	1,00	0,36	- 0,25	- 1,18	+ 1,23

1) Viết công thức của các hiđroxit (I), (II), (III) và (IV). Hoàn chỉnh (và xác minh) giản đồ cho sẵn, bằng cách biểu thị mỗi chất trong vùng trội của nó. Tính các tung độ của các điểm *A, B, C* và *G* ; xác nhận trên đồ thị. Chứng minh rằng các đường thẳng *BE, CF, GI* và *HJ* là song song.



2) Ta nhận thấy hiđroxit tương ứng với ion có số oxi hóa cao nhất có màu đỏ gạch.

a) Tính tích số tan K_s của nó, cũng như của ba hiđroxit khác.

b) Ở pH = 2,0 ta nâng dần dần thế của dung dịch ion V^{2+}. Từ thế bằng bao nhiêu sẽ xuất hiện kết tủa đỏ gạch ?

3) Các oxit vanađi (V_2O_x), tương ứng với các hiđroxit (I), (II), (III) và (IV), thực tế chiếm các vùng của các hiđroxit này. Viết các công thức (V_2O_x) của bốn oxit : (I'), (II'), (III') và (IV'). Oxit nào là bền nhất khi có mặt của nước ?

4) Theo giản đồ E -pH, vanađi có phải là một kim loại "quý" không ? Giải thích thế nào hiện tượng hầu như không có phản ứng của vanađi cả đối với nước lẫn đối với axit clohiđric loãng ?

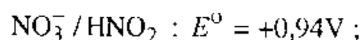
5) Hiđroxit tương ứng với ion V^{2+} phản ứng trực tiếp với nước. Vì sao ? theo phản ứng nào ? Ta có tìm được hiđroxit này trong tự nhiên không ?

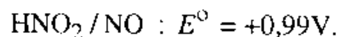
(*Theo Centrale* M, 1995).

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

16** $E = f$(pH) của nguyên tố nitơ

Trước tiên, ta đặt nhiệm vụ vẽ giản đồ thế -pH đơn giản hóa của nitơ trong dung dịch nước, giới hạn ở ba chất : axit nitric HNO_3, axit nitrơ HNO_2 và nitơ monooxit NO, cũng như các anion NO_3^- và NO_2^-. Giản đồ này sau đó sẽ được dùng để nghiên cứu một vài phản ứng hóa học. Thế tiêu chuẩn ở pH = 0 của hai cặp oxi hóa - khử như sau :


NO_3^- / HNO_2 : $E^o = +0,94V$;


HNO_2 / NO : $E^o = +0,99V$.

Đối với axit nitrơ $pK_a = 3,3$.

Giản đồ thế -pH của hệ trước tiên được vẽ theo quan điểm lí thuyết : ranh giới phân cách hai miền trội đối với các chất trong dung dịch tương ứng với nồng độ một mol trên lít và đối với các chất khí tương ứng với áp suất 1,00 bar. Giản đồ lí thuyết này được vẽ với $-2 < pH < 12$.

1) Trước hết nghiên cứu miền có pH $< 3,3$.

a) Biện minh việc chọn mặt cắt này.

b) Viết các bán phương trình oxi hóa - khử của hai cặp nêu trên. Từ đó suy ra chất trội trong miền này.

c) Viết các phương trình Nernst liên kết hai cặp được xét. Đưa ra các phương trình của các đường thẳng D_1 và D_2 tương ứng và tọa độ của giao điểm A của chúng.

d) Vẽ giản đồ thế -pH, hoành độ 1cm ứng với một đơn vị pH và tung độ 1cm cho 0,1V.

e) Xác lập các miền trội của các chất. Có thể suy ra điều gì về độ bền nhiệt động của một trong các chất này ?

2) Nghiên cứu tương tự miền có pH > 3,3 và hoàn tất giản đồ.

3) Từ giản đồ đầy đủ, nêu rõ ranh giới phân cách các miền trội của các chất *bền về nhiệt động*.

4. a) Với các dung dịch có trong phòng thí nghiệm, miền nào của pH có thể đạt tới trên thực tế ?

b) Dự kiến kết quả (hoặc các kết quả) tác động của axit nitric với đồng biết rằng thế tiêu chuẩn của cặp Cu^{2+}/Cu bằng 0,34V.

c) Thí nghiệm khác : lấy dung dịch natri nitrit $NaNO_2$ 1M, axit hóa dần dần bằng axit sunfuric đặc. Quan sát được gì ?

(*Theo Polytechnique M'*, 1990.)

17 $E = f$(pH) của hiđrazin ; ứng dụng vào một pin

1) Mức oxi hóa của nitơ trong phân tử amoniac và trong phân tử hiđrazin N_2H_4 là bao nhiêu ? Từ đó suy ra tính chất oxi hóa - khử của hai chất này.

2) Hiđrazin là một chất đibazơ tan trong nước ; ta nghiên cứu các tính chất của dung dịch nước của nó ở 298K.

a) Từ các số liệu đã cho, chỉ ra các vùng trội của các phần tử khác nhau theo hàm của pH.

b) Viết các phản ứng oxi hóa thành nitơ trong các vùng trội khác nhau.

c) Từ đó suy ra biểu thức thế *tiêu chuẩn biểu kiến* E^{o*} tương ứng, trong mỗi miền, theo hàm của pH.

(Nhắc lại rằng các giá trị E^{o*} được xác định với $P(N_2) = 1$bar và nồng độ của phần tử trội trong từng vùng pH bằng 1 mol.l^{-1}).

d) Dựa trên các kết quả trước, vẽ giản đồ $E = f$(pH) của hiđrazin và xác định các phần tử đa số trong từng vùng của giản đồ.

e) Vẽ thêm đường thẳng $E = f(\text{pH})$ tương ứng với thế tiêu chuẩn biểu kiến của sự oxi hóa nước.

3) Trong một số pin nhiên liệu người ta dùng hiđrazin làm nhiên liệu và oxi làm chất oxi hóa nhiên liệu ; chất điện li là kali hiđroxit (KOH) đặc, các điện cực không bị ăn mòn bằng bạch kim.

a) Các tính chất oxi hóa - khử của nhiên liệu và của chất gây cháy là gì ?

b) Chỉ rõ mạch dẫn điện của pin nhiên liệu này. Vì sao dùng kali hiđroxit làm chất điện li ? Ta có thể dựa vào biểu đồ vẽ ở câu hỏi trước.

c) Viết phản ứng ở các điện cực và phản ứng toàn bộ của pin. Từ đó suy ra sức điện động chuẩn của pin, nhớ rằng trong môi trường kali hiđroxit đặc, cũng như $\Delta_{pu}G^o$ của phản ứng toàn bộ của pin.

d) Xác định hiệu quả của pin nhiên liệu này, biết rằng, theo định nghĩa, tính hiệu quả ε là tỉ số của entanpi tự do của phản ứng trên entanpi của phản ứng toàn bộ (entanpi có thể coi là entanpi chuẩn).

e) Người ta muốn chế tạo một pin loại này với năng lượng 15kWh.

Thể tích tối thiểu của hiđrazin lỏng ở 298K phải dùng là bao nhiêu để đạt được năng lượng này ?

Cũng câu hỏi đó đối với oxi, biết rằng khí này được lưu trữ ở 298K dưới áp suất 150bar. Ta thừa nhận là oxi hoạt động như một khí lí tưởng.

Số liệu ở 298K :

- *Các khối lượng riêng :* $H_2O(l)$: $\rho = 1{,}00\ g.cm^{-3}$; $N_2H_4(l)$: $\rho = 1{,}01\ g.cm^{-3}$.
- *Các tính chất axit – bazơ của hiđrazin trong dung dịch nước :* $N_2H_6^{2+}/N_2H_5^+$: $pK_{a2} = 0{,}3$; $N_2H_5^+/N_2H_4$: $pK_{a1} = 7{,}9$.
- *Các thế tiêu chuẩn :* $N_2/N_2H_5^+$: E^o = - 0,20V (ngoại suy ở pH = 0) ; O_2/H_2O : E^o = 1,23V và pH = 0.

(Theo E.S.E.M, 1993.)

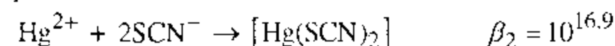
18 * Giản đồ $E^{o*} = f(\text{pSCN})$ của các hệ thủy ngân

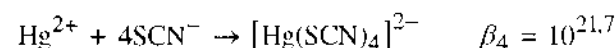
Nhắc lại rằng thủy ngân tạo thành một pha lỏng nguyên chất, nên không trộn lẫn được với mọi dung dịch nước.

Ta xét trong bài toán này ba mức oxi hóa của nguyên tố thủy ngân :

- số oxi hóa 0 : Hg(l) thủy ngân lỏng không trộn lẫn được với nước ;
- số oxi hóa I : dạng nằm trong ion thủy ngân (I) Hg_2^{2+} ;
- số oxi hóa II : dạng nằm trong ion thủy ngân (II) Hg^{2+}.

1) Ion thủy ngân (II) Hg^{2+} tạo với ion thioxianat SCN^- hai phức chất tan được $[Hg(SCN)_2]$ và $[Hg(SCN)_4]^{2-}$. Cho các hằng số tạo thành β của các phức chất SCN^- :


$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_2] \qquad \beta_2 = 10^{16,9}$$


$$Hg^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-} \qquad \beta_4 = 10^{21,7}$$

a) Gọi tên của các phức chất này.

b) Xác định các vùng trội của ba dạng nói trên trên một trục chia độ theo pSCN.

c) Cho vào một bình bêse 50ml dung dịch nước của thủy ngân (II) nitrat 0,05 mol.l^{-1} rồi cho 50ml dung dịch nước của kali thioxianat 1 mol.l^{-1}. Hai muối này tan trong nước và phân li hoàn toàn thành các ion. Tính nồng độ của các phân tử khác nhau ở cân bằng trong bình.

2) Ion thioxianat SCN^- tạo thành với ion thủy ngân (I) Hg_2^{2+} hợp chất $Hg_2(SCN)_2$ là một muối ít tan, với tích số tan $K_s = 10^{-19,7}$. Có một dung dịch nước thủy ngân (I) nitrat nồng độ 1 mol (muối tan và hoàn toàn phân li trong nước), ta cho thêm kali thioxianat rắn, thể tích không thay đổi.

a) Từ nồng độ nào của ion thioxianat ta quan sát được sự kết tủa của thủy ngân (I) thioxianat ?

b) Xác định trên trục chia độ pSCN vùng ổn định của kết quả này.

3) Cho giản đồ $E^o = f(\text{pSCN})$ của các hệ thủy ngân dùng đến các phần tử sau : Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , $[Hg(SCN)_2]$ và $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ là các phần tử tan ; $Hg_2(SCN)_2$ là chất rắn và Hg ở pha lỏng nguyên chất.

Các phương trình của các đường thẳng giới hạn các vùng trội của các phần tử tan được được tính ở nồng độ 1,0 mol.l^{-1} của chúng.

a) Chỉ ra sự tương ứng giữa các chất khác nhau nói trên và các chữ *A* và *F*.

b) Viết các nửa phương trình oxi hóa - khử của các cặp tương ứng với từng đường đánh số từ 1 đến 7 ; từ đó suy ra độ dốc của các đường này và xác minh sự tương hợp với giản đồ.

4. a) Viết phương trình cân bằng của phản ứng phân hóa thủy ngân (I) thioxianat khi có dư nhiều ion thioxianat.

b) Xác định hằng số cân bằng *K* của phản ứng này đơn giản bằng cách đọc biểu đồ.

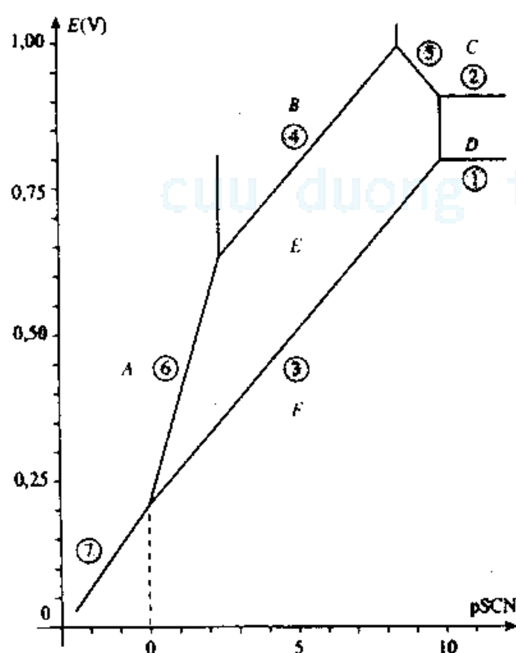
c) Ở 25°C người ta cho 10mmol thủy ngân (I) thioxianat rắn $Hg_2(SCN)_2$ vào 100ml nước.

α) Phải hòa tan lượng tối thiểu kali thioxianat rắn là bao nhiêu để quan sát được sự hòa tan hoàn toàn của thuỷ ngân (I) thioxianat ?

β) Khi đó thế của 1 điện cực platin nhúng trong dung dịch ở cân bằng là bao nhiêu ?

Số liệu :

- Ta đặt pSCN = - log ($[SCN^-]/c^o$) ;
- $(R.T/F).\ln 10 = 0{,}06V$, ở 25°C ;
  $F = 96{,}50$ kC. mol^{-1}.
- $Hg_2^{2+}/Hg(l)$: $E^o = +0{,}80V$;
  Hg^{2+}/Hg_2^{2+} : $E^o = 0{,}91V$.



(*Theo E.N.S.I.E.T.A.*, 1994.)

9 CÁC ĐƯỜNG DÒNG - THẾ VÀ HIỆN TƯỢNG ĂN MÒN

Mục tiêu

■ Biết cách quy ước về các đường dòng - thế.

■ Biết sử dụng các đường đó để giải thích sự điều chế kẽm bằng điện phân.

■ Biết hiện tượng ăn mòn và các phương pháp bảo vệ.

Hiểu biết cần có trước

■ Khái niệm tốc độ phản ứng ; các yếu tố động học (*xem năm thứ nhất*).

■ Hệ thức Nernst ; các giản đồ thế -pH (*xem năm thứ nhất và chương 8*).

■ Sự điện phân các dung dịch nước (*xem năm thứ nhất*).

Mở đầu

Như đã chỉ ra trong chương trước, việc sử dụng các thế oxi hóa - khử và các giản đồ E -pH và E -pL tương ứng với phương diện nhiệt động (ái lực $\mathcal{A}$) của hiện tượng oxi hóa - khử. Các dự đoán rút ra từ đó còn phải được đánh giá về phương diện động học ; trong phản ứng oxi hóa - khử, sự kiểm soát động học *là rất thường gặp và không thể thiếu sự hiểu biết thấu đáo các yếu tố quyết định tốc độ trao đổi các electron.*

Các trao đổi này diễn ra trong tất cả các phản ứng oxi hóa - khử tự nhiên, và cả trong các phản ứng cưỡng bức được thực hiện trong quá trình điện phân. Trong các phản ứng tự nhiên thì các phản ứng ăn mòn và sự kiểm soát nhiệt động và động học của chúng có tầm quan trọng lớn về thực tiễn và kinh tế.

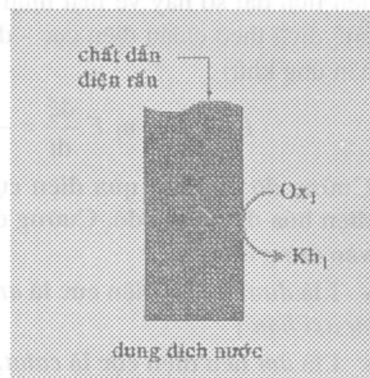
Thực vậy, người ta tính mỗi năm sự ăn mòn ướt phá hoại khoảng 150 triệu tấn sắt thép, tức là khoảng 1 phần năm sản lượng thế giới ! Các hậu quả kinh tế thật là tai hại : thêm vào chi phí thay thế các bộ phận bị ăn mòn là phí tổn do ngừng hoạt động để thay thế hoặc sửa chữa chúng. Việc bảo vệ sắt thép, và rộng hơn là mọi kim loại có thể bị ăn mòn, vì vậy là một mục tiêu ưu tiên.

1 Động học các phản ứng điện hoá

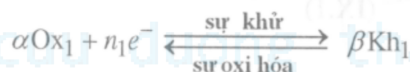
I.I. Tốc độ phản ứng và cường độ

1.1.1. Phản ứng điện hóa

Nửa phương trình về quá trình khử điện đặc trưng của một cặp oxi hóa – khử thường tương ứng với phản ứng giả định, vì các electron không tồn tại ở trạng thái tự do trong dung dịch ; ngược lại, nó mô tả một quá trình thực được gọi là *phản ứng điện hóa* , vì sự trao đổi electron diễn ra trên bề mặt của một chất dẫn điện rắn có thể nhận hoặc cho electron (*tư liệu 1*).



Tư liệu 1. *Thí dụ về phản ứng điện hóa : sự khử Ox_1 diễn ra trên bề mặt của chất dẫn điện.*



$$\alpha Ox_1 + n_1 e^- \underset{\text{sự oxi hóa}}{\overset{\text{sự khử}}{\rightleftarrows}} \beta Kh_1$$

ϑ_{Kh} là tốc độ phản ứng thuận chiều, và ϑ_{-1} là tốc độ phản ứng ngược chiều ; các tốc độ này được cho bởi :

$$\vartheta_{Kh} = \left(-\frac{1}{\alpha}.\frac{dn(Ox)}{dt}\right)_{Kh} = \left(+\frac{1}{\beta}.\frac{dn(Kh)}{dt}\right)_{Kh}$$

và : $$\vartheta_{-1} = \vartheta_{Ox} = \left(+\frac{1}{\alpha}.\frac{dn(Ox)}{dt}\right)_{Ox} = \left(-\frac{1}{\beta}.\frac{dn(Kh)}{dt}\right)_{Ox}$$

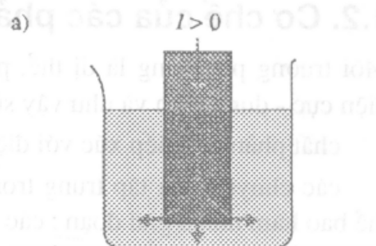
Gọi ξ là độ tiến triển của phản ứng chung và ϑ là tốc độ tương ứng :

$$\vartheta = \frac{d\xi}{dt} = (\vartheta_{Kh} - \vartheta_{Ox})$$

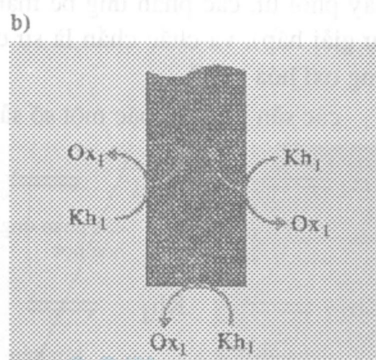
v là dương nếu phản ứng chung là sự khử ; là âm nếu phản ứng là sự oxi hóa toàn phần.

1.1.2. Tính cường độ đại số

Quy ước : Cường độ đại số I của dòng điện đi qua bề mặt tiếp xúc điện cực - dung dịch *được tính là dương theo chiều điện cực → dung dịch.*



b)



Tư liệu 2. *Quy ước đại số về cường độ dòng :*
a) *mức vĩ mô ;*
b) *mức nguyên tử.*
Cường độ I đi qua điện cực được tính là dương khi dòng điện trở lại dung dịch. Phản ứng điện hóa khi đó diễn ra ở điện cực là sự oxi hóa: điện cực là một anot.

• Nếu điện cực đóng vai trò là anot, nghĩa là nó là trung tâm của sự oxi hóa, các electron do chất Kh_1 giải phóng được thu về điện cực ; điện tích dq là âm đi qua bề mặt tiếp xúc theo chiều dung dịch → điện cực và cường độ tương ứng với sự chuyển động điện tích này là dương (*tư liệu 2*).

• Nếu điện cực đóng vai trò là catot, nghĩa là nó là trung tâm của sự khử, các electron đi từ điện cực tới dung dịch Ox_1 ; điện tích dq đi qua bề mặt tiếp xúc theo chiều điện cực → dung dịch là âm và cường độ tương ứng với sự chuyển điện tích này là âm.

1.1.3. Cường độ và tốc độ của phản ứng điện hóa

Trong thời gian dt nếu độ tiến triển của phản ứng điện hóa là dξ thì lượng electron sử dụng là $n_1.d\xi$; tương ứng với điện tích đại số là $dq = n_1.d\xi.N_A.(-e)$; sử dụng hằng số Faraday $F = N_A.e$, tức là :

$$dq = -n_1 . F. d\xi$$

Anot là trung tâm của sự oxi hóa.
Catot là trung tâm của sự khử.

Điện tích đại số này về mặt hình thức đi qua bề mặt tiếp xúc điện cực - dung dịch theo chiều điện cực - dung dịch (vì cân bằng đã được viết cho phản ứng khử) :

$$I = \frac{dq}{dt} = -n_1.F.\frac{d\xi}{dt} = -n_1.F.\vartheta = +n_1.F.(\vartheta_{Ox} - \vartheta_{Kh})$$

Cường độ dòng đi qua điện cực tỉ lệ với tốc độ của các quá trình điện hóa diễn ra ở đó. Cường độ dòng được tính là dương khi nó đi vào dung dịch :

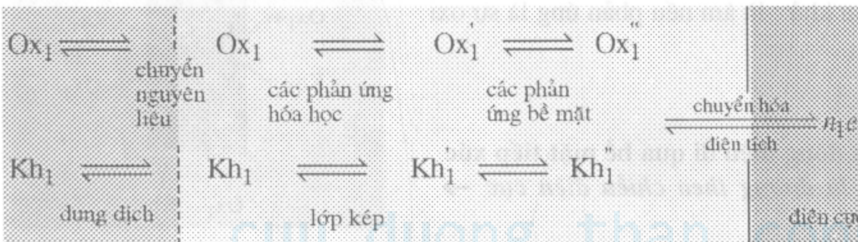
- **I là *dương* nếu điện cực là *anot*, nghĩa là nếu nó là trung tâm của *sự oxi hóa* ;**
- **I là *âm* nếu điện cực là *catot*, nghĩa là nếu nó là trung tâm của *sự khử* :**

$$I = +\, n_1.F.\left(\vartheta_{Ox} - \vartheta_{Kh}\right) = I_{Ox} + I_{Kh} \qquad \textbf{(IX.1)}$$

1.2. Cơ chế của các phản ứng điện hóa

Môi trường phản ứng là dị thể, phản ứng xảy ra ở gần bề mặt tiếp xúc điện cực - dung dịch và như vậy sử dụng các quá trình sau (*tư liệu* 3) :

- chất phản ứng tiếp xúc với điện cực ;
- các chuyển hóa tập trung trong một vùng được gọi là *lớp kép* và có thể bao hàm nhiều giai đoạn : các phản ứng hóa học như sự chuyển proton hay phối tử, các phản ứng bề mặt (sự hấp phụ, sự tạo thành các tinh thể, sự giải hấp), và chắc chắn là sự chuyển electron đặc trưng của các phản ứng oxi hóa - khử.
- các sản phẩm (hoặc một số sản phẩm) phản ứng đi ra khỏi điện cực



Tư liệu 3. *Các giai đoạn khác nhau xảy ra trong quá trình phản ứng điện hóa .*

Tốc độ chung của phản ứng điện hóa phụ thuộc vào tập hợp các giai đoạn này, song song hoặc nối tiếp. Hai trong các giai đoạn này là bước đi bắt buộc của hệ phản ứng : đó là các chất phản ứng đến gần điện cực và sự trao đổi electron. Trong thực tế, chúng thường là các giai đoạn giới hạn về động học của phản ứng chung.

1.3. Các yếu tố động học

Các yếu tố động học của một phản ứng điện hóa cũng chính là các yếu tố động học của các phản ứng dị thể thông thường : nồng độ của chất tan c_i, nhiệt độ T, bản chất của điện cực, diện tích S của bề mặt tiếp xúc điện cực - dung dịch và trạng thái của bề mặt tiếp xúc.

Một yếu tố nữa xảy ra đối với các phản ứng điện hóa : điện thế của điện cực hay đúng hơn là hiệu số điện thế giữa điện cực và dung dịch. Khi thay đổi thế này, ta có thể tác động lên tốc độ của các quá trình điện hóa diễn ra ở điện cực và chính xác hơn, lên tốc độ chuyển electron.

■ Như vậy, cường độ I của dòng điện phụ thuộc vào các yếu tố động học có trước. Thông thường, ta có thể đặt I dưới dạng :

$$I = k(T, V, S) \,.\, f(c_i)$$

Các đường cong biến thiên của I theo hàm của V, ở T, S và c_i giữ nguyên, được gọi là các đường biểu diễn cường độ dòng - thế của cặp đối với điện cực được xét :

■ ϑ_{Kh} và ϑ_{Ox} là các đại lượng khuếch độ. Mà thường là thuận tiện để xác định tốc độ của phản ứng gia tăng ; với phản ứng dị thể ta sử dụng *tốc độ bề mặt* thu được bằng cách chia tốc độ của phản ứng với diện tích S của bề mặt tiếp giáp diễn ra phản ứng. Chia hai vế của hệ thức **(IX.1)** cho S làm xuất hiện *mật độ của dòng j* và các tốc độ bề mặt ϑ_{Kh} và ϑ_{Ox} với :

$$J = + n_1 \,.\, F \,.\, \left(\vartheta_{Ox} - \vartheta_{Kh}\right) = j_{Ox} + j_{Kh} \qquad \textbf{(IX.3)}$$

<u>*Nhận xét :*</u> *Trong phần tiếp, chúng tôi sẽ sử dụng, tùy từng trường hợp, các đường biểu diễn I(V) hay các đường cong J(V). Để mô tả các hiện tượng trên chỉ một điện cực, các đường j(V) là thuận tiện, vì như vậy ta bỏ qua diện tích điện cực ; ngược lại, việc nghiên cứu các thiết bị bao giờ cũng có hai điện cực lại phải được tiến hành dựa vào các đường biểu diễn I(V) để thể hiện sự bảo toàn của điện tích.*

1.4. Ghi các đường cong cường độ - thế

■ Lắp ráp

Trước tiên, chú ý hai điều :

• dòng điện chỉ có thể đi qua lâu bền một điện cực nếu điện cực này được lắp ráp cho phép sự ra của các electron ;

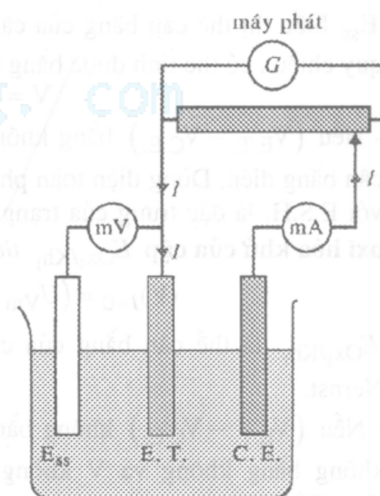
• chỉ các hiệu số của thế giữa các điện cực là có thể đo được. Vì vậy cần lắp ráp thỏa mãn những bó buộc này (*tư liệu* 4) ; đó là sự lắp ráp có ba điện cực :

- Điện cực được nghiên cứu, gọi là *điện cực làm việc* (E.T) có thể kế tiếp làm catot hay làm anot, tùy theo điện áp được dùng.

- Điện cực thứ hai bằng kim loại trơ, gọi là *phản điện cực* (C.E) ; giữ vai trò cho phép chuyển dòng điện. Ta không quan tâm đến các phản ứng diễn ra ở đây.

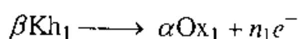
- Điện cực thứ ba là một *điện cực quy chiếu* (E_{ss}), thí dụ điện cực calomen ; để giữ vai trò so sánh thế, phải có một dòng điện cường độ không đáng kể đi qua nó.

Một máy phát G cho phép áp đặt một thế hiệu $\left(V_{E.T} - V_{C.E.}\right)$ liên tục và ổn định, giữa hai điện cực C.E. và E.T.



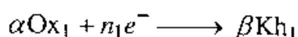
Tư liệu 4. *Lắp ráp ba điện cực để ghi các đường cong cường độ – thế.*

• Nếu $(V_{E.T.} - V_{C.E.})$ là dương, dòng điện I đi vào dung dịch qua E.T., nó đóng vai trò anot và đi ra qua C.E., đóng vai trò catot. E.T. khi đó là trung tâm của sự oxi hóa :



$$\beta Kh_1 \longrightarrow \alpha Ox_1 + n_1 e^-$$

• Nếu $(V_{E.T.} - V_{C.E.})$ là âm, dòng điện đi vào dung dịch qua C.E. và đi ra qua E.T. đóng vai trò catot ; E.T. khi đó là trung tâm của sự khử :



$$\alpha Ox_1 + n_1 e^- \longrightarrow \beta Kh_1$$

Dòng điện bị tiêu hao qua điện trở R và ta đo cường độ I bằng một miliampe kế mA. Một milivon kế cho phép đo điện thế U_{Vm} giữa điện cực làm việc và điện cực quy chiếu :

$$U_{Vm} = (V_{E.T.} - V_{ss})$$

Dung dịch điện phân được duy trì đồng thể, do khuấy cơ học và thêm nữa, thời lượng thí nghiệm cũng như cường độ của dòng điện bao giờ cũng đủ nhỏ để nồng độ của mỗi chất trong dung dịch được coi là không đổi và bằng giá trị ban đầu của nó. Sau cùng, nhiệt độ của hệ được giữ nguyên.

Đối với mỗi giá trị của $(V_{E.T.} - V_{C.E.})$, người ta ghi cường độ là I và thế là U_{Vm}.

■ Khai thác

Trong mọi trường hợp :

• $U_{Vm} = (V_{E.T.} - V_{ss})$, bất kể gốc được chọn để đo điện thế là gì, trong phần tiếp ta chọn gốc là thế của điện cực hiđro tiêu chuẩn EHS*. $V_{E.T.}$ **được đo so với EHS trong phần tiếp sẽ được gọi là thế điện cực và kí hiệu là V hay V_{HSE}.**

• Cường độ dòng điện đi qua điện cực quy chiếu I_{ss} thực tế là bằng không do trở kháng rất lớn của von kế ; hầu như toàn bộ dòng điện đi vào E.T. Trong các điều kiện đó, theo định nghĩa thế mà điện cực quy chiếu so với E.S.H. là thế oxi hóa - khử của nó E_{ss}.

E_{ss} biểu thị thế cân bằng của cặp oxi hóa - khử sử dụng trong điện cực quy chiếu , có thể tính được bằng hệ thức Nernst ; vậy :

$$V = U_{Vm} + E_{ss}$$

- Nếu $(V_{E.T.} - V_{C.E.})$ bằng không, điện cực tự triệt tiêu và ở trạng thái cân bằng điện. Dòng điện toàn phần I đi qua khi đó bằng không và thế so với E.S.H. là đặc trưng của trạng thái cân bằng của nó. Khi đó V là **thế oxi hóa khử của cặp** E_{Ox_1/Kh_1} *theo định nghĩa :*

$$(V)_{I=0} = (U_{Vm})_{I=0} + E_{ss} = E_{Ox_1/Kh_1}$$

E_{Ox_1/Kh_1} là thế cân bằng của cặp Ox_1/Kh_1 được cho bởi công thức Nernst.

- Nếu $(V_{E.T.} - V_{C.E.})$ không bằng không, dòng điện I qua E.T. thường không bằng không và V không còn bằng với thế cân bằng của cặp Ox_1/Kh_1.

Từ bảng các giá trị thực nghiệm về cường độ dòng I và điện thế U_{Vm}, ta có thể vẽ $I = f(V)$ với quy ước về dấu xác định ở *mục* 1.1, nghĩa là vẽ đường cong dòng - thế của cặp Ox_1/Kh_1 trên điện cực được xét, trong các điều kiện nhiệt độ và nồng độ đã chọn.

1.5. Các hệ nhanh và hệ chậm

Ta gọi hệ điện hóa là một tập hợp gồm một cặp oxi hóa - khử và một điện cực mà khi tiếp xúc với nó sẽ diễn ra phản ứng điện hóa.

1.5.1. Các loại hệ điện hóa

Theo dạng các đường cong dòng - thế, ta có thể phân biệt hai kiểu hệ (**cặp oxi hóa - khử - điện cực**) :

■ **Các hệ nhanh**

Ngay khi $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ khác không, cường độ I đi qua E.T. là đáng kể : là dương nếu $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ dương, là âm nếu trong trường hợp ngược lại (*tư liệu* 5a). Có một dòng điện đáng kể đi qua điện cực ngay cả khi thế của nó gần thế cân bằng E_{Ox_1/Kh_1}. Điều này thể hiện *độ nhanh của sự trao đổi electron* của cặp trên điện cực, từ đó các hệ này được gọi là nhanh.

■ **Các hệ chậm**

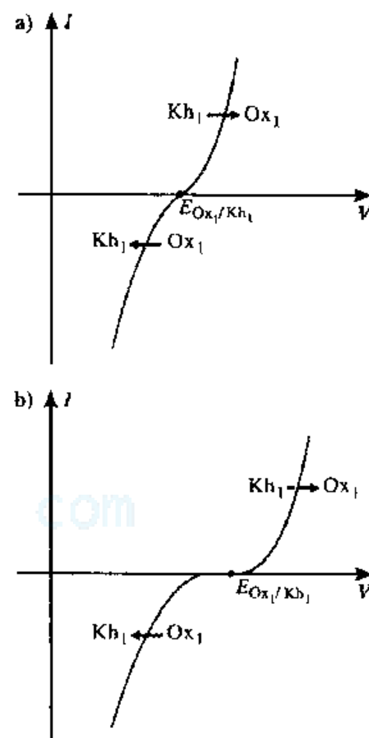
Các trao đổi electron của cặp trên điện cực là chậm. Khi $(V - E_{Ox/Kh})$ ngừng bằng không, các trao đổi trở nên nhanh hơn một chút, nhưng dòng điện vẫn không phát hiện được ; bằng cách tăng $|V - E_{Ox/Kh}|$ ta tăng tốc độ trao đổi và kết thúc bằng việc thu được một dòng điện có thể đo được. Như vậy là có một vùng của $(V - E_{Ox/Kh})$ tại đó cường độ I qua E.T gần như bằng không (*tư liệu* 5b).

Tính chất chậm hay nhanh là đặc trưng của một hệ điện hóa - cặp oxi hóa - khử và điện cực - vì cùng một cặp oxi hóa - khử có thể có các hoạt động khác nhau trên các điện cực khác nhau. Tuy nhiên, khi phản ứng điện hóa đi kèm với các thay đổi quan trọng về cấu trúc, cặp oxi hóa - khử thường là chậm, dù điện cực sử dụng là thế nào.

Thí dụ :

- Với một cặp H_3O^+/H_2, các trao đổi electron trên điện cực platin nhanh gấp 2 triệu lần trên điện cực thủy ngân !
- Với bất kì điện cực sử dụng nào, cặp O_2/H_2O đều là chậm.

Nhận xét : Chỉ các hệ nhanh mới có thế cân bằng (nghĩa là dòng điện bằng không) được xác định rõ ràng ; vì vậy các điện cực quy chiếu bao giờ cũng là các hệ nhanh như cặp H_3O^+/H_2 trên điện cực platin.

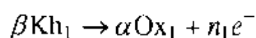


Tư liệu 5. *Các hệ nhanh và các hệ chậm :*
a) với hệ nhanh, độ dốc của đường cong $I = f(V)$ gần điểm có hoành độ E_{Ox_1/Kh_1} là rất lớn ;
b) với hệ chậm, độ dốc của đường cong $I = f(V)$ gần điểm có hoành độ E_{Ox_1/Kh_1} gần như bằng không.

1.5.2. Quá thế

Định nghĩa : Lượng $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ được gọi là quá thế đối với hệ đang xét (*tư liệu* 6) : nó phụ thuộc vào cường độ dòng điện đi qua điện cực. Theo dấu của $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$, ta phân biệt hai trường hợp :

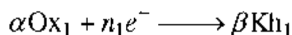
- Nếu E.T đóng vai trò anôt, nó là trung tâm của sự oxi hoá :



$$\beta Kh_1 \rightarrow \alpha Ox_1 + n_1 e^-$$

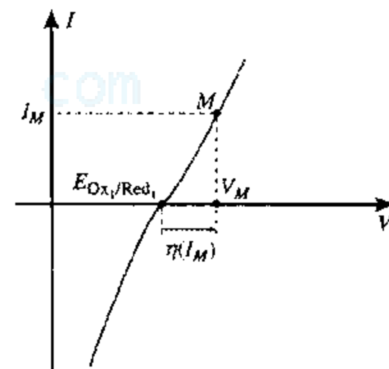
Lượng $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ dương được gọi là **quá thế anôt** η_a.

- Nếu E.T. đóng vai trò catốt, nó là trung tâm của sự khử :



$$\alpha Ox_1 + n_1 e^- \longrightarrow \beta Kh_1$$

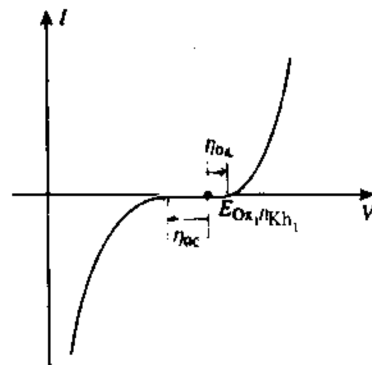
Lượng $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ âm, được gọi là **quá thế catôt** η_c.



Tư liệu 6. *Để thu được cường độ I_M, phải đưa điện cực tới thế V_M sao cho : $V_M = E_{Ox_1/Kh_1} + \eta(I_M)$.*
$\eta(I_M)$ là quá thế của cường độ I_M. Theo quy ước, quá thế anot, η_a dương, còn quá thế catot, η_c, âm.

Nhận xét : Tính chất của quá thế, khi I tiến tới không, cho phép phân biệt các hệ chậm và nhanh. Với hệ nhanh η triệt tiêu khi I triệt tiêu ; ngược lại, với hệ chậm η_a và η_c có thể không bằng không ngay cả nếu như I bằng không.

Đôi khi ta gọi là *quá thế trong chân không* η_0, các giá trị cực trị của ($V - E_{Ox_1/Kh_1}$) cho phép thu được một cường độ có thể đo được (*tư liệu* 7). Các giá trị của η_0 do đó phụ thuộc vào cường độ của dòng điện có thể ghi nhận được, nghĩa là phụ thuộc vào thiết bị đo lường được chọn.



Tư liệu 7. *Sự tồn tại của quá thế lớn trong chân không phân biệt các hệ chậm với các hệ nhanh :* quá thế anôt trong chân không η_{0a} *là dương, trong khi* quá thế catôt trong chân không η_{0c} *là âm.*

1.6. Đoạn nằm ngang khuếch tán

Nếu quá thế áp đặt lên điện cực trở nên quan trọng thì quá trình chuyển điện tích trở nên nhanh và không còn là giai đoạn quyết định về động học. Lúc đó quá trình chuyển chất (*) trở thành giới hạn về động học nói chung. Vì tốc độ của quá trình này hầu như phụ thuộc vào thế của điện cực ; cũng như vậy đối với tốc độ toàn phần và do đó, cường độ của dòng đi qua điện cực cũng không phụ thuộc vào thế của nó. Đường cong dòng - thế khi đó có một đoạn nằm ngang (*tư liệu* 8a) mà tung độ tỉ lệ với nồng độ của các chất phản ứng.

Nếu chất phản ứng được xét là dung môi, nồng dộ là cao đến mức sự chuyển chất không bao giờ trở thành quá trình giới hạn ; đường cong dòng - thế không có đoạn nằm ngang (*tư liệu* 8b). Cũng như vậy đối với chất phản ứng là vật liệu làm điện cực trong sự oxi hóa (*tư liệu* 8c).

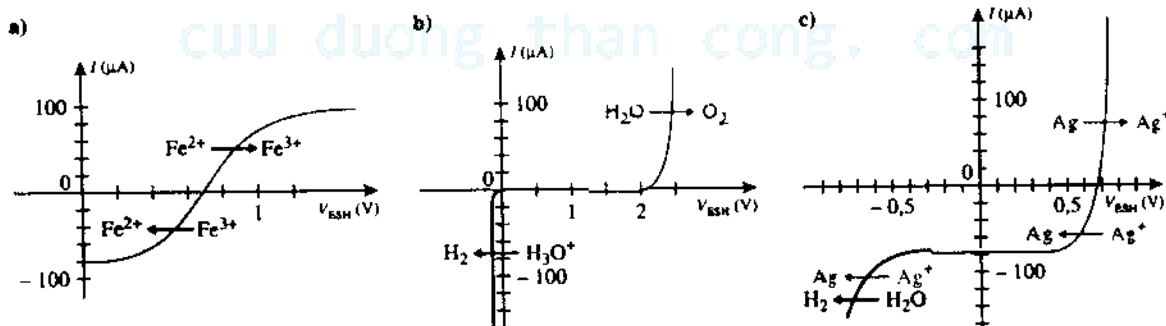
(*) Sự chuyển chất được đảm bảo bởi ba quá trình khác nhau :

■ Sự điện di : *sự chuyển vị trí của các ion dưới tác động của điện trường tạo ra bởi građien thế trong chất điện phân.*

■ Sự đối lưu : *sự di chuyển của các phân tử hoặc các ion dưới tác động của gradien khối lượng riêng hoặc sự khuấy trộn cơ học.*

■ Sự khuếch tán : *sự di chuyển của các phân tử hoặc các ion dưới tác động của gradien nồng dộ (hay hóa thế). Sự khuếch tán bị chi phối bởi định luật Fick.*

▸ **Luyện tập : BT 1,2 và 4.**



Tư liệu 8. *Các đoạn nằm ngang trên đường cong dòng - thế :*

a) *Cặp* Fe^{3+}/Fe^{2+} *trên điện cực platin : nồng độ* 10mmol.l^{-1} *; dung dịch được axit hóa bằng* H_2SO_4 0,5mol.l^{-1}.

b) *Điện cực platin và dung dịch* H_2SO_4 *ở* 1mol.l^{-1} *: sự oxi hóa nước không làm xuất hiện đoạn nằm ngang.*

c) *Cặp* Ag^+/Ag *trên điện cực bạc : nồng độ* 2,5 mmol.l^{-1}.

Đoạn nằm ngang khuếch tán xuất hiện đối với sự khử các ion Ag^+ *nhưng không xuất hiện đối với sự oxi hóa kim loại điện cực, vì sự chuyển chất không xảy ra đối với chất này.*

2 Các thí dụ về việc sử dụng đường cong dòng thế

2.1. Khái quát

Các đường cong dòng - thế có thể được sử dụng cho các phản ứng oxi hóa - khử dùng kim loại. Chúng cho phép giải thích các tình huống trong đó các dự đoán nhiệt động tỏ ra là không đủ. Nhưng, như mọi phản ứng oxi hóa - khử sử dụng hai cặp oxi hóa - khử, cần phải tính đến các đường cong dòng - thế của hai hệ điện hóa. Sự không tồn tại của các electron tự do trong dung dịch áp đặt hệ thức :

$$I_{a_2} = -I_{c_1} .$$

Cho hai cặp oxi hóa - khử, một cặp kí hiệu là (1) chịu sự khử, cặp kia kí hiệu (2), chịu sự oxi hóa.

Tốc độ trao đổi electron giữa hai cặp oxi hóa - khử này được thấy rõ từ các đường cong $I = f(V)$ nhờ điều kiện thể hiện tính chất bảo toàn điện tích : $I_{a_2} = -I_{c_1}$

Tư liệu 9, ở trang sau, trình bày các trường hợp khác nhau có thể xảy ra khi có mặt một chất oxi hóa Ox_1 và một chất khử Kh_2 .

Các đường cong này mô tả trạng thái tức thời của hệ ; chúng thay đổi theo sự tiến triển của hệ.

2.2. Tác động của một cation kim loại đối với một kim loại : sự xemen hóa (cementation)

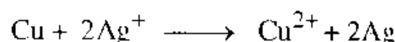
Trong phương pháp thủy luyện kim, việc khử một cation kim loại bằng một kim loại gọi là **sự xemen hóa**. Xemen hóa là một trong các phương pháp điện hóa cổ xưa nhất được sử dụng trong luyện kim. Nó được dùng để thu hồi các kim loại quý, như thu hồi đồng, trong các dung dịch ngâm chiết quặng nghèo, hay làm sạch các dung dịch trước khi điện phân.

Thí dụ :

Ta xét tác động của một dung dịch bạc nitrat đối với kim loại đồng. Ở 298K, thế tiêu chuẩn của các cặp liên quan là :

$$E^o(Ag^+/Ag) = +0,80V \text{ và } E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0,34V$$

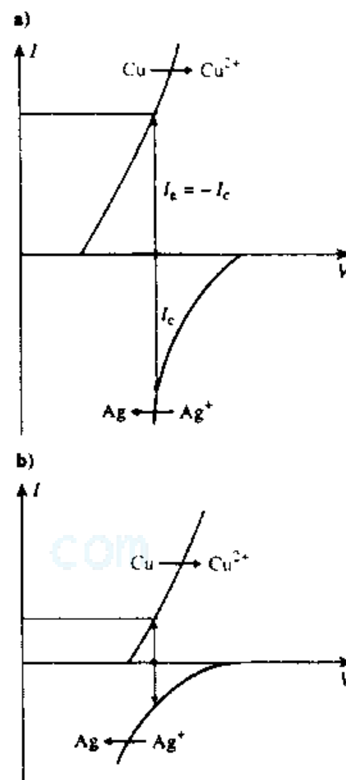
Hằng số cân bằng K^o của phản ứng :



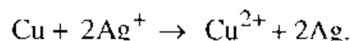
$$Cu + 2Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

là : $\log K^o = \dfrac{2\left(E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Cu^{2+}/Cu}\right)}{0,059} = \dfrac{0,92}{0,059}$, tức là $K^o \approx 4.10^{15}$.

Như vậy phản ứng là định lượng ; hơn nữa, lại khá nhanh, như được chỉ ra bởi các đường cong $I = f(V)$ (*tư liệu* 10).



Tư liệu 10. *Tốc độ của phản ứng* tự nhiên *:*

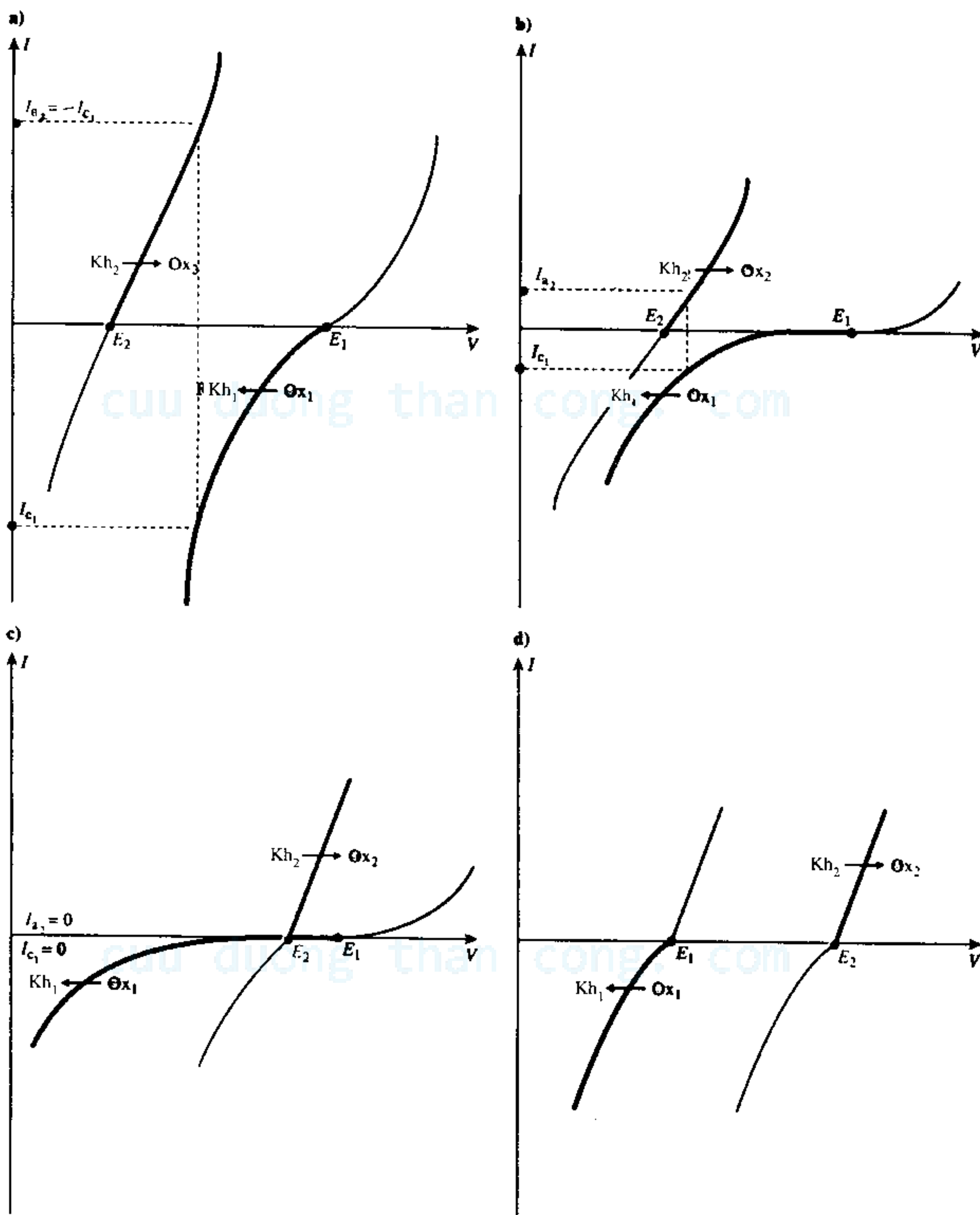


$Cu + 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag.$

được nêu bật bởi cường độ I. Tốc độ này giảm theo thời gian vì nồng độ ion bạc giảm.

a) *Bắt đầu phản ứng ;*

b) *Sau một lúc.*



Tư liệu 9. *E_1 và E_2 trình bày thế oxi hóa - khử của hai cặp ở trạng thái đầu của hệ.*
Trong các trường hợp **a), b)** *và* **c)**, *thứ tự của E_1 và E_2 ($E_1 > E_2$) nêu bật tính chất tự nhiên của sự oxi hóa chất khử Kh_2 của chất oxi hóa Ox_1. Giá trị I chỉ ra rằng phản ứng là nhanh đối với* **a)**, *chậm đối với* **b)** *và vô cùng chậm đối với* **c)**. *Ngược lại, trong trường hợp* **d)**, *phản ứng này không phải là tự nhiên và I chỉ có thể bằng không.*

2.3. Tác động của các axit lên kim loại



■ Tác động của axit clohiđric lên chì kim loại

Thế tiêu chuẩn của cặp chì (II) /chì là : $E^{o}(Pb^{2+}/Pb) = -0,13V$.

Ở 298K, hằng số cân bằng K^{o} của phản ứng :

$$Pb + 2H_3O^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2(k) + 2H_2O$$

là như sau :

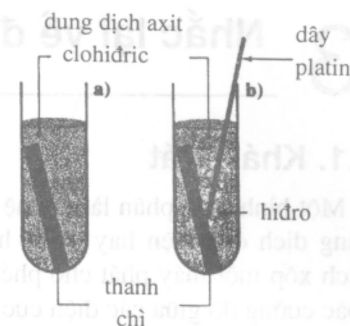
$$\log K^{o} = \frac{2\left(E^{o}_{H_3O^+/H_2} - E^{o}_{Pb^{2+}/Pb}\right)}{0,059} = \frac{0,26}{0,059}, \text{ từ đó } K^{o} \approx 2,5.10^{4}.$$

Khi thừa nhận là khí H_2 thoát ra dưới áp suất khí quyển, gần bằng p^{o}, chỉ cần nồng độ cân bằng của H_3O^+ phải trên 10^{-2} mol.l^{-1} để cho nồng độ ion chì (II) Pb^{2+} vượt quá 1mol. l^{-1}. Như vậy, dung dịch axit clohiđric 1mol. l^{-1} có khả năng oxi hóa chì kim loại.

Vì thí nghiệm không xác chứng : không có sự thoát khí nào có thể nhìn thấy ở bề mặt kim loại (*tư liệu* 11a) và tình hình vẫn như vậy sau khi đun nóng hỗn hợp phản ứng ; vì vậy sự kìm hãm động học là rất quan trọng.

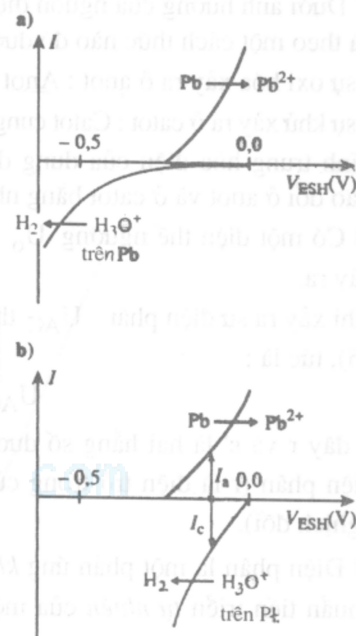
Ngược lại, nếu ta chạm một sợi platin lên miếng chì nhúng trong axit (*tư liệu* 11b), ta thấy sự thoát khí hiđro trên platin, trong khi bề mặt tấm chì thay đổi vẻ bên ngoài.

Các thí nghiệm này chỉ ra rằng sự kìm hãm động học ăn mòn chì bởi các ion H_3O^+ là do quá thế catot của cặp H_3O^+/H_2O trên bề mặt của chì (*tư liệu* 12a). Quá thế này phụ thuộc vào kim loại mà trên đó diễn ra sự thoát khí, nó không đáng kể trên platin (*tư liệu* 12b), điều này cho phép sự tấn công chì kim loại.



Tư liệu 11. *a) Chì không bị ăn mòn bởi axit clohiđric, dù đậm đặc.*

b) Tấm chì nối với dây platin, chì bị ăn mòn và ta thấy sự thoát khí hiđro trên platin.



Tư liệu 12. **a)** *Sự bao vây động học đối với sự tấn công chì bởi các ion* H_3O^+ *là do quá thế catôt của cặp* H_3O^+/H_2 *trên bề mặt chì.*

b) *Quá thế này phụ thuộc vào kim loại mà trên đó diễn ra sự thoát khí, nó là không đáng kể trên platin, điều đó cho phép sự ăn mòn chì.*



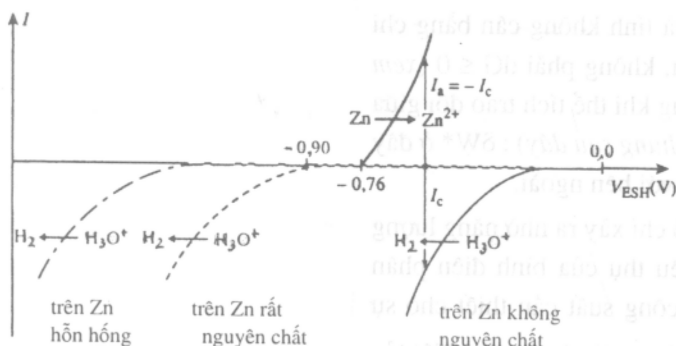
■ Tác động của ion H_3O^+ trên kẽm kim loại

Dù rằng hằng số cân bằng K^{o} của phản ứng :

$$Zn + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2(k) + 2H_2O$$

ở 298K là cỡ 10^{25}, sự thoát khí hiđro quan sát được rất thay đổi (*tư liệu* 13) ; mạnh mẽ với một kim loại không nguyên chất, rất yếu với kẽm nguyên chất và hầu như bằng không với kẽm hỗn hống (hợp kim kẽm - thủy ngân).

➤ Luyện tập : BT 5 và 13.



Tư liệu 13. *Quá thế catot của cặp* H_3O^+/H_2 *là nhỏ trên bề mặt kẽm không nguyên chất, lớn trên kẽm nguyên chất, rất lớn trên kẽm hỗn hống hóa.*

3 Nhắc lại về điện phân

3.1. Khái quát

■ Một bình điện phân là một hệ gồm hai điện cực nhúng trong cùng một dung dịch dẫn điện hay trong hai dung dịch tiếp xúc về điện nhờ một vách xốp một máy phát cho phép áp đặt chiều của dòng điện và ấn định hoặc cường độ giữa các điện cực hoặc cường độ của dòng đi qua hệ.

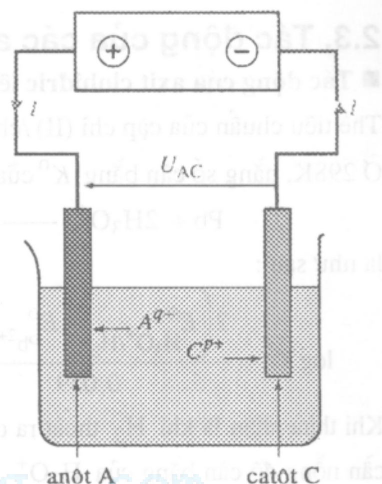
Điện cực nối với cực dương của bình là *anot*, cho phép dòng điện đi vào dung dịch ; điện cực có dòng điện đi ra là *catot*, nối với cực âm của nguồn (*tư liệu* 14).

■ Sự truyền của dòng điện trong mạch được đảm bảo bởi sự di chuyển của các ion trong dung dịch và sự di chuyển của các electron trong các điện cực và các dây dẫn bên ngoài. Ở bề mặt tiếp giáp điện cực / dung dịch sinh ra sự thay đổi các vật mang điện tích. Tương ứng với các thay đổi này là sự trao đổi electron giữa ion và điện cực, nghĩa là **các phản ứng điện hóa định xứ ở bề mặt điện cực.**

■ Dưới ảnh hưởng của nguồn điện là bộ phận áp đặt chiều của dòng điện, và theo một cách thức nào đó được xem như một cái bơm electron :

- sự oxi hóa xảy ra ở anot : Anot thu electron từ các chất tiếp xúc với nó ;
- sự khử xảy ra ở catot : Catot cung cấp electron cho các chất tiếp xúc với nó.

Tính trung hòa điện của dung dịch chỉ được duy trì nếu lượng electron trao đổi ở anot và ở catot bằng nhau ở mọi thời điểm.



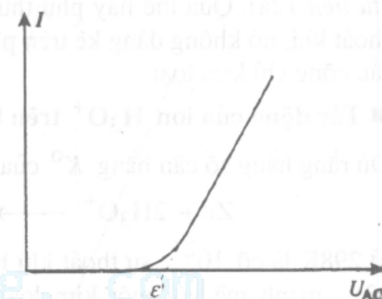
Tư liệu 14. *Bình điện phân gồm hai điện cực nhúng trong dung dịch dẫn điện.*

■ Có một điện thế ngưỡng U_o mà ở dưới mức này sự điện phân không xảy ra.

Khi xảy ra sự điện phân, U_{AC} thực tế là một hàm tuyến tính của I (*tư liệu* 15), tức là :

$$U_{AC} = r \,.\, I + \varepsilon'$$

ở đây r và ε' là hai hằng số dương đặc trưng cho sự vận hành của bình điện phân (r là điện trở trong của bình điện phân và ε' là sức điện động nghịch đối).



Tư liệu 15. *Tính chất điện thế – cường độ của một bình điện phân*

■ Điện phân là một phản ứng *không tự nhiên* vì nó không thỏa mãn tiêu chuẩn tiến triển *tự nhiên* của một hệ hóa học : $\mathcal{A}$. dξ ≥ 0. Thực tế, bình điện phân là một hệ *điện hóa học* phức hợp và tính không cân bằng chi phối sự tiến triển của nó. Ở *T* và *p* không đổi, không phải dG ≤ 0 (*xem* 1.24) , mà là dG ≤ δW*, trong đó δW* chỉ công khi thể tích trao đổi giữa hệ với môi trường bên ngoài (*xem phần đóng khung sau đây*) ; δW* ở đây là công điện động mà hệ điện hóa học trao đổi với bên ngoài.

■ Sự điện phân là một chuẩn hóa *thu nhiệt* : nó chỉ xảy ra nhờ năng lượng cung cấp bởi nguồn. Công suất điện động tiêu thụ của bình điện phân gồm hai số hạng : một là ε'.I tương ứng với công suất cần thiết cho sự chuyển hóa hóa học ; số hạng kia, r. I^2 tương ứng với công suất nhiệt tỏa ra trong quá trình chuyển hóa.

PHẦN BỔ SUNG

Một hệ nhiệt động kín thực hiện một biến hóa đẳng áp (p_n = const) và đẳng nhiệt (T_n = const) giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt và cơ :

trạng thái (1) $\begin{cases} p_1 = p_n : \; T_1 = T_n \\ V_1 \\ U_1 ; \; S_1 ; \; G_1 \end{cases}$ —— **tiến hóa** ——▶ **trạng thái (2)** $\begin{cases} p_2 = p_n : \; T_2 = T_n \\ V_2 \\ U_2 ; \; S_2 ; \; G_2 \end{cases}$

Giả sử $W_{1\to2}$ và $Q_{1\to2}$, là công toàn phần và lượng nhiệt toàn phần trao đổi giữa hệ và môi trường bên ngoài trong quá trình tiến triển này. $W_{1\to2}$ được tách thành *công thể tích* (hay là *các lực áp suất*) và $W^*_{1\to2}$ là *công phi thể tích* ; với một biến đổi đẳng áp, công thể tích được biểu diễn bằng :

$$-p_n.(V_2 - V_1)$$

Ta áp dụng hai nguyên lí nhiệt động học vào hệ kín đang xét :

- nguyên lí thứ nhất : $U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2}$ (α)
- nguyên lí thứ hai : $S_2 - S_1 \geq \dfrac{Q_{1\to2}}{T_n}$ (β)

Từ (β) rút ra : $T_n.(S_2 - S_1) \geq Q_{1\to2}$

Với (α) : $T_n.(S_2 - S_1) \geq U_2 - U_1 - W_{1\to2}$

còn viết là : $W^*_{1\to2} \geq U_2 - U_1 + p_n.(V_2 - V_1) - T_n.(S_2 - S_1)$

Sử dụng sự kiện **(1)** và **(2)** là các trạng thái cân bằng nhiệt và cơ học :

$$W^*_{1\to2} \geq U_2 - U_1 + (p_2.V_2 - p_1.V_1) - (T_2.S_2 - T_1.S_1) \; ; \text{từ đó } W^*_{1\to2} \geq (H_2 - T_2.S_2) - (H_1 - T_1.S_1)$$

tức là : $G_2 - G_1 \leq W^*_{1\to2}$

Trong quá trình tiến triển đẳng áp và đẳng nhiệt của một hệ kín giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt và cơ học, biến thiên entanpi tự do là thấp hơn hoặc bằng công phi thể tích trao đổi với bên ngoài, nếu biến đổi là thuận nghịch ; tức là với một chuyển hóa nguyên tố :

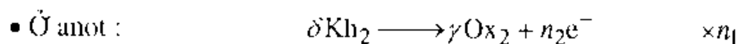
$$dG_{T,p} \leq \delta W^* \qquad \textbf{(IX.5)}$$

■ Định luật Faraday (*) cho phép thiết lập các cân bằng mol, khối lượng và năng lượng đối với sự điện phân :

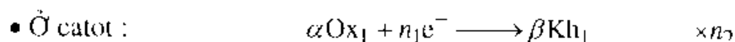
Định luật Faraday : **Điện tích đi qua một bình điện phân tỉ lệ với khối lượng của chất thu được ở các điện cực (**).**

3.2. Dự đoán các phản ứng điện hóa học

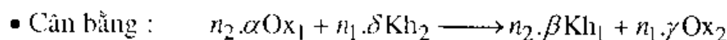
Ta xét sự điện phân theo cân bằng :



• Ở anot : $\delta Kh_2 \longrightarrow \gamma Ox_2 + n_2 e^-$ $\times n_1$



• Ở catot : $\alpha Ox_1 + n_1 e^- \longrightarrow \beta Kh_1$ $\times n_2$



• Cân bằng : $n_2.\alpha Ox_1 + n_1.\delta Kh_2 \longrightarrow n_2.\beta Kh_1 + n_1.\gamma Ox_2$

Trong điều kiện nào phản ứng điện hóa này có thể diễn ra trong bình điện phân ?

Ta áp dụng vào một bình điện phân hệ thức **(IX.5)** :

$$dG_{T,p} \leq \delta W^* .$$

Ta xét cân bằng điện phân :



$$n_2.\alpha Ox_1 + n_1.\delta Kh_2 \longrightarrow n_2.\beta Kh_1 + n_1.\gamma Ox_2$$

(*) Michael Faraday (1791 - 1867), *con một người thợ rèn, đầu tiên là thợ học việc đóng sách trước khi trở thành trợ lí của Davy ở phòng thí nghiệm của Học viện Hoàng gia Luân Đôn năm 1815. Là một nhà thực nghiệm tài năng, ông đã tách được benzen* (1825), *hóa lỏng clo, khám phá hiện tượng cảm ứng điện từ* (1831) *và lập ra các định luật về điện phân* (1834).

(**) Định luật Faraday cho phép tính lượng ***cực đại*** *của các sản phẩm tạo thành ở các điện cực ; lượng thực tế thu được là nhỏ hơn. Người ta định nghĩa "năng suất dòng điện" hay* ***năng suất Faraday*** ρ_F*: của bình điện phân bằng tỉ số giữa cường độ thực sự dùng vào việc thu các sản phẩm với cường độ toàn phần.*

■ $\mathscr{A}$ là ái lực hóa học của hệ đối với phản ứng này ; vậy :

$$dG_{T,p} = -\mathscr{A}.d\xi = \Delta_{pu}G.d\xi$$

Ta làm xuất hiện các entanpi tự do của các phản ứng điện hóa học :

$$\Delta_{pu}G = n_2.\Delta_{pu}\tilde{G}_1 - n_1\Delta_{pu}\tilde{G}_2$$

Theo hệ thức **(VIII.3)** :

$$\Delta_{pu}\tilde{G}_1 = -n_1.F.E_1 \text{ và } \Delta_{pu}\tilde{G}_2 = -n_2.F.E_2$$

Như vậy, với $n = n_1.n_2$:

$$\Delta_{pu}G = n_2.(-n_1.F.E_1) - n_1.(-n_2.F.E_2) = n.F.(E_2 - E_1)$$

từ đó : $$dG_{T,p} = n.F.(E_2 - E_1).d\xi$$

■ Biểu diễn δW^*, công điện động trao đổi bởi bình điện phân trong thời gian dt :

$$\delta W^* = U_{AC}.I.dt = U_{AC}.dq$$

trong đó dq là điện tích đi qua bình điện phân trong thời gian dt ; điện tích này đã gây ra một biến thiên dξ của độ tiến triển phản ứng sao cho : $dq = n.F.d\xi$ (*tư liệu* 16), từ đó :

$$\delta W^* = U_{AC}.n.F.d\xi$$

■ Tiêu chuẩn tiến triển của hệ do đó được đặt dưới dạng :

$$n.F.(E_2 - E_1).d\xi \le U_{AC}.n.F.d\xi$$

Kết luận : sự điện phân chỉ có thể xảy ra nếu $U_{AC} \ge E_2 - E_1$.

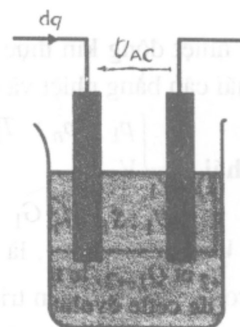
Như vậy chúng ta đã tìm được sự tồn tại của điện thế ngưỡng đối với sự điện phân (*tư liệu* 17) :

Để có được sự điện phân, hiệu số điện thế U_{AC} áp đặt giữa các điện cực phải cao hơn hay bằng điện thế ngưỡng sao cho phản ứng điện hóa học có thể xảy ra về mặt nhiệt động học đối với từng điện cực :

- ***V_A phải cao hơn thế cân bằng của cặp mà chất khử bị oxi hóa ở anôt.***
- ***V_C phải thấp hơn thế cân bằng của cặp mà chất oxi hóa bị khử ở catôt.***

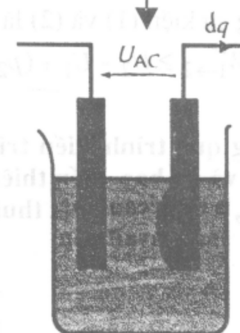
Ngay cả trong một dung dịch nước chỉ chứa một loại cation và một loại anion, nhiều phản ứng điện hóa học có thể được trù tính trên từng điện cực :

- Ở anôt, ba phản ứng oxi hóa có thể xảy ra : sự oxi hóa các ion chứa trong dung dịch, sự oxi hóa các phân tử nước và sự oxi hóa vật liệu làm điện cực.
- Ở catôt, hai phản ứng khử có thể xảy ra : sự khử các cation chứa trong dung dịch và sự khử các phân tử nước. Khi U_{AC} tăng từ số không, sự điện phân bắt đầu khi giá trị U_{AC} đủ để xảy ra **đồng thời** :
- sự oxi hóa dễ dàng nhất ở anôt : V_A **phải cao hơn thế cân bằng của cặp mà chất khử dễ bị oxi hóa nhất, nghĩa là cặp có thế oxi hóa - khử thấp hơn ;**
- sự khử dễ nhất ở catôt : V_C **phải thấp hơn thế cân bằng của cặp mà chất oxi hóa là dễ khử nhất, nghĩa là cặp có thế oxi hóa - khử cao hơn.**



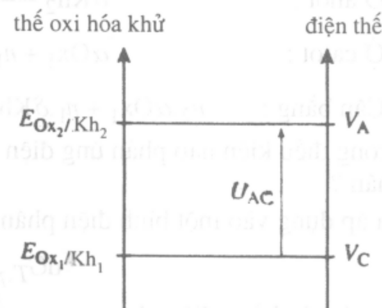
trạng thái trong thời gian t

$$\begin{cases} \delta W^* = U_{AC}.dq \\ d\xi = \dfrac{dq}{n\mathscr{F}} \end{cases}$$



trạng thái trong thời gian $t + dt$

Tư liệu 16. *Sự đi qua bình điện phân của điện tích dq gây ra :*
- chuyển hóa năng lượng U_{AC}.dq tới bình điện phân ;
- tiến triển dξ của phản ứng điện phân.



Tư liệu 17. *Điện thế ngưỡng U_{AC} đối với sự điện phân.*

Các dự kiến này chỉ dựa trên quan điểm nhiệt động, có thể bị bác bỏ bằng thí nghiệm nếu tốc độ của các phản ứng cạnh tranh quá khác nhau. Đó là trường hợp thường thấy khi có sự thoát khí ở các điện cực. Khi đó ta thấy quá thế làm tăng điện thế áp đặt lên các điện cực để quan sát được sự điện phân. Như thế, sự tồn tại của quá thế giải thích rằng các dự kiến nhiệt động đôi khi là không đủ.

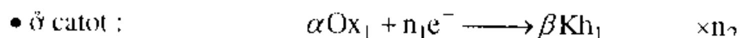
▸ **Luyện tập : Bài tập 16 và 17.**

3.3. Sử dụng các đường cong dòng - thế

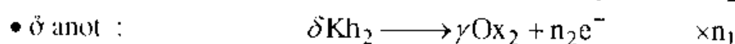
Các đường cong dòng - thế cho phép nêu bật các yếu tố động học và nhiệt động học xảy ra trong quá trình điện phân. Các yếu tố này, một mặt căn cứ vào hệ thức giữa điện thế U_{AC} và cường độ I, mặt khác vào sự lựa chọn các phản ứng diễn ra ở các điện cực.

3.3.1. Quan hệ giữa điện áp U_{AC} và cường độ I

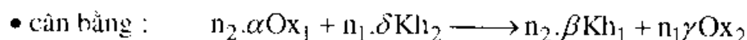
Ta lấy lại thí dụ của mục trước, nghĩa là sự điện phân theo cân bằng :



• ở catot : $\alpha Ox_1 + n_1e^- \longrightarrow \beta Kh_1$ $\times n_2$



• ở anot : $\delta Kh_2 \longrightarrow \gamma Ox_2 + n_2e^-$ $\times n_1$



• cân bằng : $n_2.\alpha Ox_1 + n_1.\delta Kh_2 \longrightarrow n_2.\beta Kh_1 + n_1\gamma Ox_2$

Giả sử biết trong các điều kiện ban đầu của thí nghiệm, các đường cong dòng - thế của hai cặp Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2 trên các điện cực được dùng (*tư liệu* 18) :

■ Ta chú ý trên sơ đồ là điện thế ngưỡng của sự điện phân thực tế cao hơn $E_2 - E_1$ vì quá thế chân không :

$$(U_{AC})_{I=0^+} = (E_2 + \eta_{0a}) - (E_1 + \eta_{0c})$$

η_{0a} và η_{0c} là quá thế cần thiết để bắt đầu sự điện phân ; chúng càng quan trọng hơn vì các cặp đang xét là chậm.

■ Trong quá trình điện phân, dùng hiệu số điện thế U_{AC} nào được áp đặt giữa các điện cực, cường độ qua hai điện cực là như nhau về giá trị tuyệt đối, tức là về giá trị đại số với $I_a > 0$ và $I_c < 0$:

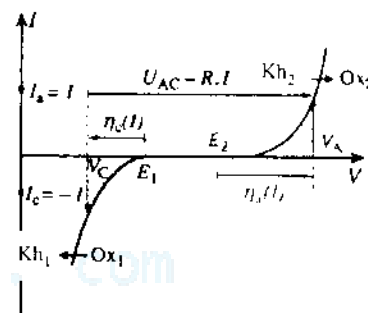
$$I_a = -I_c$$

Hệ thức trên cho phép xác định trên đồ thị hiệu số điện thế U_{AC} cần áp đặt để thu được dòng điện có cường độ I = I_a.

Như vậy, trên thực tế, ta xác định không phải là thế điện phân U_{AC}, mà là phần *hóa học*, nghĩa là phần nhiệt động $(E_2 - E_1)$ và phần động học $(\eta_a - \eta_c)$ của điện thế này. Thực vậy, cột dung dịch giữa các điện cực có điện trở R và với sự có mặt của dòng với cường độ I, tồn tại trong lòng dung dịch một hiệu số điện thế R.I cộng thêm vào giá trị đọc được trên đồ thị. Sau cùng :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{nhiệt động}} + \underbrace{(\eta_a - \eta_c)(I)}_{\text{động học}} + \underbrace{R.I}_{\text{thuần trở}}$$

<u>*Chú ý :*</u> *Ở đây nói về các đường cong dòng – thế không phải là các đường cong mật độ dòng – thế. Thực ra, sự đều đặn của mật độ dòng điện chỉ tương đương với sự đều đặn của cường độ nếu diện tích của hai điện cực bằng nhau, điều này không phải là trường hợp tổng quát.*



Tư liệu 18. *Các đường cong dòng – thế đối với các cặp* Ox_1/Kh_1 *và* Ox_2/Kh_2 *chỉ biểu diễn các phần của các đường cong dòng – thế tương ứng với các phản ứng điện hóa học được nghiên cứu : sự khử* Ox_1 *và sự oxi hóa* Kh_2*. Các đường cong này cho thấy rõ mối quan hệ giữa dòng điện phân và phần sụt thế không phải do điện trở của* U_{AC}

3.3.2. Chọn các phản ứng điện hóa học

Ta sẽ chỉ ra, qua một thí dụ các đường cong dòng - thế cho phép giải thích như thế nào các tình huống khác nhau quan sát được trong thực nghiệm.

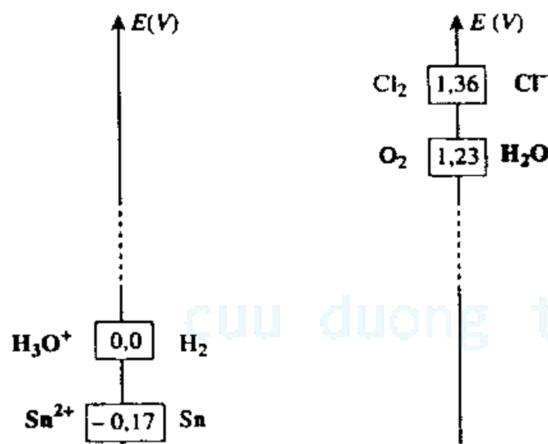
Áp dụng 1

1) Dựa vào các số liệu ở tư liệu 19, hãy dự kiến các phản ứng mà ta sẽ quan sát được ở các điện cực khi điện phân dung dịch thiếc (II) clorua đã được axit hóa bằng axit clohiđric.

2) Thí nghiệm chỉ ra rằng, khi tăng điện thế U_{AC} từ 0, sự điện phân dung dịch thiếc (II) clorua giữa các điện cực graphit làm thoát khí clo ở anôt và thiếc kim loại ở catôt. Dựa vào các đồ thị ở tư liệu 20 hãy giải thích các kết quả này.

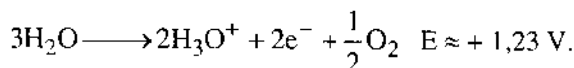
1) Dự kiến các phản ứng ở điện cực

Ta xét một dung dịch thiếc (II) clorua được axit hóa bởi axit clohiđric. Dung dịch chứa các phân tử nước, các ion thiếc (II) Sn^{2+}, các ion hiđro H_3O^+ và các ion clorua Cl^-. Bốn phần tử có mặt trong dung dịch thuộc về bốn cặp oxi hóa - khử mà các thế tiêu chuẩn có ở *tư liệu* 19 :

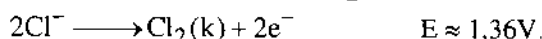


Tư liệu 19. *Thế của các cặp có thể tham gia vào quá trình điện phân dung dịch thiếc (II) clorua. Thứ tự của các thế tương ứng với một dung dịch có thành phần ban đầu như sau :* $[Sn^{2+}] \approx 0{,}1 mol.l^{-1}$; $[H_3O^+] \approx 1 mol.l^{-1}$; $[Cl^-] \approx 1{,}2 mol.l^{-1}$. *Sự thoát khí có thể xảy ra trong không khí, các thế được tính đối với áp suất chuẩn. Các chất in đậm là các chất có mặt ban đầu trong dung dịch.*

■ Hai sự oxi hóa có thể xảy ra : sự oxi hóa ion clorua thành clo Cl_2 và phân tử nước thành oxi theo hai nửa phương trình :



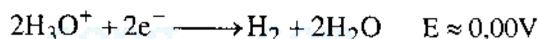
$$3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \quad E \approx +1{,}23\,V.$$



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(k) + 2e^- \quad E \approx 1{,}36V.$$

Chỉ về phương diện nhiệt động, sự oxi hóa dễ thực hiện nhất là sự oxi hóa các phân tử nước thành oxi.

■ Hai sự khử có thể xảy ra ở catôt, sự khử ion hiđro thành hiđro và các ion Sn^{2+} thành thiếc kim loại theo :



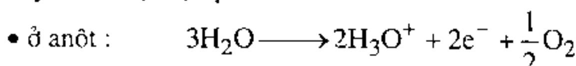
$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O \quad E \approx 0{,}00V$$



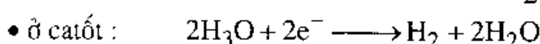
$$\text{và} \quad Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn \quad E \approx -0{,}17V$$

Chỉ về phương diện nhiệt động học, sự khử dễ thực hiện nhất là sự khử các ion hiđro thành hiđro.

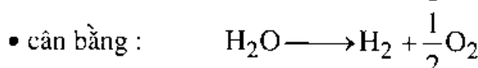
■ Như vậy, ta có thể dự kiến các phản ứng sẽ phải xảy ra khi sự điện phân bắt đầu :



• ở anôt : $$3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$



• ở catốt : $$2H_3O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$$



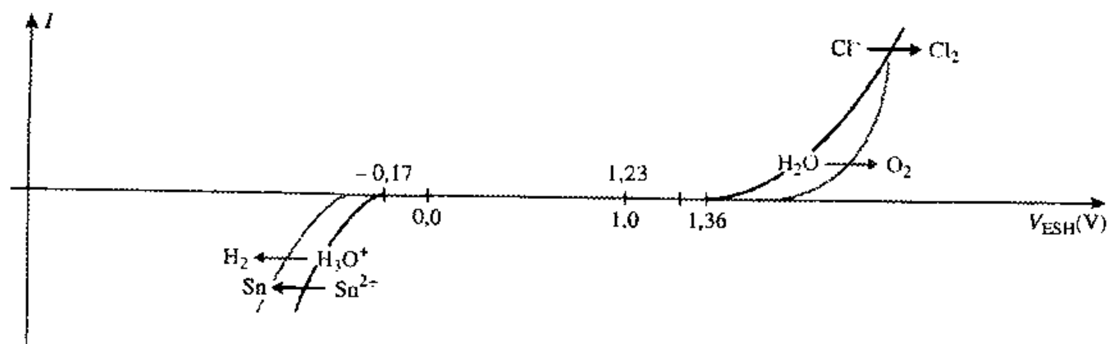
• cân bằng : $$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Như vậy cân bằng là cân bằng của sự điện phân nước. Việc sử dụng các tiêu chuẩn nhiệt động học thuần túy không cho phép giải thích các hiện tượng quan sát được.

2) Sử dụng các đường cong dòng - thế

Dạng các đường cong dòng - thế của các hệ nghiên cứu được trình bày ở *tư liệu* 20. Cặp O_2/H_2O là rất chậm trên graphit ; quá thế anôt của nó đủ để bù lấp khoảng cách giữa các thế của các cặp O_2/H_2O và Cl_2/Cl^-. Cũng vậy, quá thế catốt lớn của cặp H_3O^+/H_2 bù lấp khoảng cách giữa thế của các cặp H_3O^+/H_2 và Sn^{2+}/Sn. Trên thí dụ này, ta thấy rằng vai trò của quá thế có thể là quyết định. Không những quá thế có thể làm sai lệch các dự kiến định lượng về điện thế tối thiểu cần thiết để điện phân, mà còn có thể làm sai lệch các dự kiến định tính về bản chất của các phản ứng trên điện cực. **Các phản ứng anôt và catôt là dưới sự điều khiển động học ;** các phản ứng quan sát được không phải là các phản ứng dễ nhất về mặt nhiệt động, mà là những phản ứng nhanh nhất.

Chú ý : Nếu ta tiếp tục tăng U_{AC}, *lúc đó ta sẽ quan sát được, ở catôt có sự khử đồng thời các ion* H_3O^+ *và* Sn^{2+} *và ở anôt sự oxi hóa đồng thời* H_2O *và* Cl^-.



Tư liệu 20. *Các đường cong I(V) đối với các hệ được sử dụng khi điện phân dung dịch clohiđric của thiếc (II) clorua.*

- *Trên graphit,* η_{0c} *đối với cặp* H_3O^+/H_2 *vào cỡ – 300mV, còn* η_{0c} *đối với cặp* Sn^{2+}/Sn *là không đáng kể.*
- *Trên graphit,* η_{0a} *đối với cặp* O_2/H_2O *vào cỡ + 600mV, còn* η_{0a} *đối với cặp* Cl_2/Cl^- *là nhỏ.*

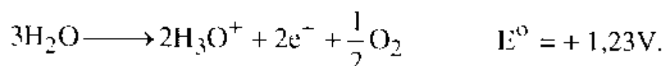
➤ **Luyện tập : BT 6, 7 và 9.**

3.4. Điện phân dung dịch axit sunfuric và kẽm sunfat

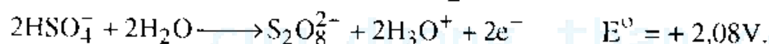
3.4.1. Dự kiến các phản ứng ở điện cực

Xét dung dịch kẽm (II) sunfat 2 mol.l^{-1} bị axit hóa bởi 1,5mol.l^{-1}; pH của dung dịch gần bằng 0, và chứa chủ yếu các phân tử nước, các ion hiđro H_3O^+, hiđrosunfat HSO_4^- và kẽm (II) Zn^{2+}. Tiến hành điện phân giữa một catot kẽm nguyên chất và một anot trơ, chẳng hạn platin. Bốn phần tử có mặt trong dung dịch thuộc về năm cặp oxi hóa - khử có thế tiêu chuẩn có ghi ở *tư liệu* 21.

■ Hai sự oxi hóa có thể xảy ra ở anot : sự oxi hóa hiđro sunfat HSO_4^- thành các ion persunfat $S_2O_8^{2-}$, và các phân tử nước theo các nửa phương trình :



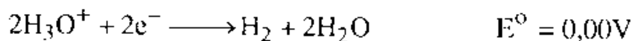
$$3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \qquad E^o = +1,23V.$$



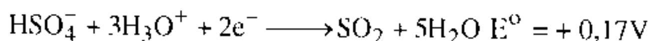
$$2HSO_4^- + 2H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e^- \qquad E^o = +2,08V.$$

Chỉ về mặt nhiệt động, sự oxi hóa dễ thực hiện nhất là oxi hóa nước thành oxi.

■ Ba sự khử có thể xảy ra ở catot : sự khử các ion hiđro thành hiđro, các ion kẽm thành kẽm kim loại, và các ion hiđro sunfat HSO_4^- thành lưu huỳnh đioxit theo :



$$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O \qquad E^o = 0,00V$$



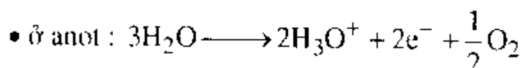
$$HSO_4^- + 3H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 5H_2O \qquad E^o = +0,17V$$



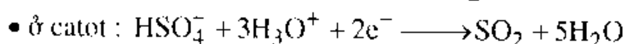
$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn \qquad E^o = -0,76V$$

Chỉ về phương diện nhiệt động, sự khử dễ thực hiện nhất là khử các ion hiđrosunfat HSO_4^- thành lưu huỳnh đioxit SO_2.

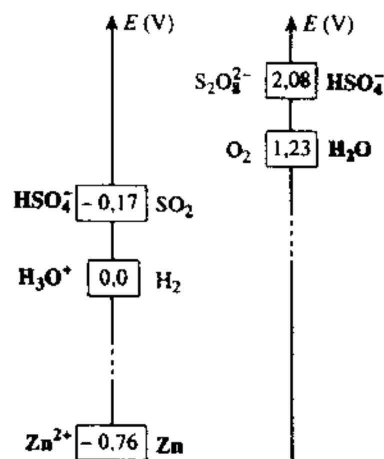
■ Như vậy, chỉ riêng về mặt nhiệt động các phản ứng dễ thực hiện nhất là:



- ở anot : $3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$



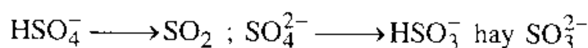
- ở catot : $HSO_4^- + 3H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow SO_2 + 5H_2O$



Tư liệu 21. *Các thế tiêu chuẩn của các cặp có thể tham gia trong quá trình điện phân dung dịch kẽm* (II) *trong axit sunfuric. Các chất chữ đậm là các chất có mặt ban đầu trong dung dịch.*

3.4.2. Sử dụng các đường dòng - thế

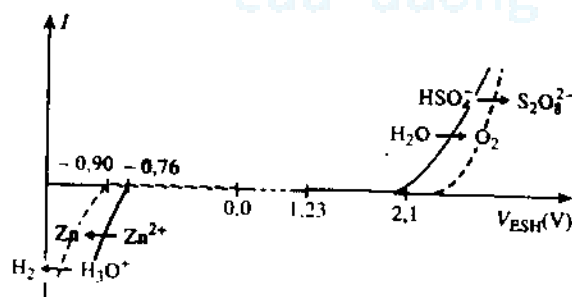
Dạng các đường cong dòng - thế của các hệ nghiên cứu được trình bày ở *tư liệu* 22. Ta chú ý rằng đường cong tương ứng với sự khử HSO_4^- thành SO_2 không có ở đây. Vì, với bất kì pH nào của dung dịch và bất kì điện cực nào được sử dụng, sự khử điện hóa lưu huỳnh (VI) thành lưu huỳnh (IV), nghĩa là :



$$HSO_4^- \longrightarrow SO_2 \; ; \; SO_4^{2-} \longrightarrow HSO_3^- \text{ hay } SO_3^{2-}$$

không bao giờ quan sát thấy : phản ứng này bị làm chậm lại vì một quá thế rất lớn (*tư liệu* 23) thể hiện tầm quan trọng của các thay đổi cấu trúc tương ứng.

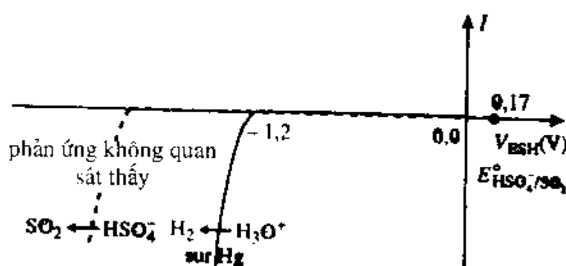
Khi ta giảm V_C, sự khử dung môi (hay các chất oxi hóa khác) luôn luôn xảy ra trước sự khử lưu huỳnh (VI).



Tư liệu 22. *Các đường cong dòng - thế đối với các hệ được sử dụng trong quá trình điện phân dung dịch sunfuric của kẽm (II).*

Trên Zn nguyên chất, η_{0c} *đối với cặp* H_3O^+/H_2 *là ở mức* - 0,9V ;

η_{0a} đối với cặp O_2/H_2O là ở mức *0,62V*, còn η_{0a} đối với cặp $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$ là yếu.



Tư liệu 23. *Trong dung dịch nước, các ion* HSO_4^- *không hoạt động* **điện hóa** *đối với sự khử.*

Ngay cả với catôt thủy ngân trên đó quá thế catôt của sự khử các ion H_3O^+ *ở mức* -1,2V, *sự khử điện hóa các ion* HSO_4^- *không quan sát thấy ; quá thế catôt của sự khử các ion* $HSO_4^- \rightarrow SO_2$ *cũng thấp hơn* -1,37V!

■ Ở anôt

Mặc dù cặp O_2/H_2O bao giờ cũng là chậm, quá thế anôt của nó không đủ để bù lấp khoảng cách giữa thế của các cặp O_2/H_2O và $S_2O_8^{2-}/HSO_4^-$.

■ Ở catôt

- Không một quá thế ở chân không nào cản trở sự khử các ion kẽm (II) bắt đầu ngay khi V_C nằm dưới -0,76V.
- Sự thoát khí H_2 là rất chậm trên bề mặt kẽm nguyên chất hoặc chì.

3.4.3. Kết luận

■ Nếu ta chấp nhận một mật độ dòng nhỏ, cân bằng của điện phân sẽ là :

- ở anôt : $3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$
- ở catôt : $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$

Ở anôt, động học chỉ can thiệp để làm tăng điện thế ngưỡng của sự oxi hóa, nhưng nó không làm thay đổi bản chất của chất phản ứng chịu sự oxi hóa này.

Ngược lại, chất phản ứng catôt là dưới sự điều khiển động học : phản ứng quan sát được đầu tiên không phải là phản ứng dễ nhất về mặt nhiệt động (tức là phản ứng của chất oxi hóa mạnh nhất) mà là phản ứng nhanh nhất.

■ Nếu ta sử dụng một mật độ dòng lớn hơn, một phản ứng phụ sẽ xuất hiện ở mỗi điện cực :

- ở anôt : $2HSO_4^- + 2H_2O \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e^-$
- ở catôt : $2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$

Áp dụng 2

Người ta thực hiện sự điện phân một dung dịch kẽm (II) sunfat được axit hóa bằng axit sunfuric.

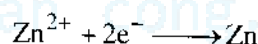
1) Cường độ được giữ không đổi và bằng 3,5A. Khối lượng kẽm tối đa có thể thu được sau 50 phút là bao nhiêu ?

2) Trong thực tế, khối lượng kẽm thu được thấp hơn giá trị tính ở 1). *Vì lí do gì ?*

3) Người ta định nghĩa "hiệu suất dòng điện" hay "hiệu suất Faraday*"* ρ_F *của bình điện phân là tỉ số của cường độ dùng vào việc thu kim loại trên cường độ toàn phần.*

Tính "hiệu suất dòng điện" của bình điện phân nếu khối lượng kẽm thực thu là 3,20g.

1) Nếu thừa nhận toàn bộ điện tích đi qua bình điện phân được sử dụng để khử ion kẽm ở catôt theo :



$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$

Vậy $m_{Zn} = \dfrac{I.\Delta t}{2F}.M_{Zn} = 3{,}55g$

2) Khối lượng kẽm thực thu là thấp hơn giá trị tính ở 1) vì một phần điện tích tiêu thụ cho phản ứng phụ :

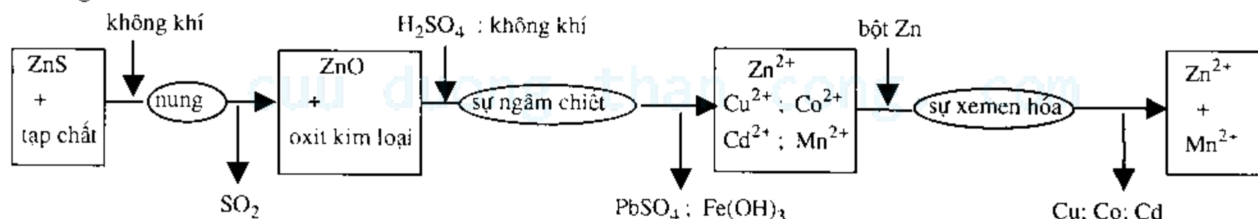


$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2H_2O$

3) $\rho_F = \dfrac{I_{Zn}}{I_t} = \dfrac{(m_{Zn})_{thực}}{(m_{Zn})_{tối\ đa}} = 0{,}90.$

4 Điều chế kẽm trong công nghiệp

Tư liệu 24 nhắc lại các giai đoạn đầu của phép luyện kẽm đã trình bày ở *chương* 8.



Tư liệu 24. *Các giai đoạn chính của việc luyện kẽm : sự ngâm chiết và sự xemen hóa.*

4.1. Làm sạch bằng sự xemen hóa

Sau khi ngâm chiết, ngoài ion Zn^{2+}, dung dịch chứa một số các cation kim loại. *Tư liệu* 25 chỉ ra thành phần trung bình của dung dịch. Việc tách bỏ phần lớn chúng được thực hiện bằng sự *xemen* hóa, tức là khử bằng một lượng lớn bột kẽm. Việc dùng kẽm cho phép tránh đưa vào các ion lạ. Các ion Mn^{2+} và Zn^{2+} không bị khử, sẽ ở lại trong dung dịch nhưng các ion khác sẽ bị khử theo phản ứng :



$Zn + M^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + M$

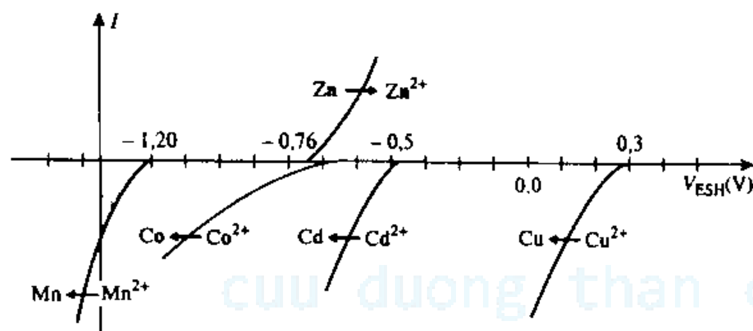
với M = Cu, Cd, Ni hay Co.

kim loại M	$[M^{2+}]$ (mol.l^{-1})	$E^0_{M^{2+}/M}$ (V)
Mn	0,09	- 1,17
Zn	2,3	- 0,76
Cd	0,005	- 0,40
Co	10^{-4}	- 0,29
Ni	10^{-4}	- 0,25
Cu	0,008	+ 0,34

Tư liệu 25. *Thành phần trung bình của dung dịch thu được sau khi ngâm chiết axit và trung hoà.*

Các ion Cu^{2+} và Cd^{2+} rất dễ khử ; việc khử khó hơn đối với Ni^{2+} và Co^{2+} là các chất đòi hỏi có các chất hoạt hóa và nhiệt độ từ 75 đến $95^{o}C$.

Tư liệu 26 chỉ ra rằng phương diện động học của các hiện tượng là dễ giải thích nhờ các đường cong dòng - thế của các cặp khác nhau.



◀ **Tư liệu 26.** *Các đường dòng - thế chỉ ra rằng tất cả các hiện tượng quan sát được là phù hợp với các dự kiến nhiệt động ; các đường này còn cho phép giải thích các tốc độ khác nhau của phản ứng quan sát được. Đường cong khử các ion* Ni^{2+} *giống như đường cong khử các ion* Co^{2+}.

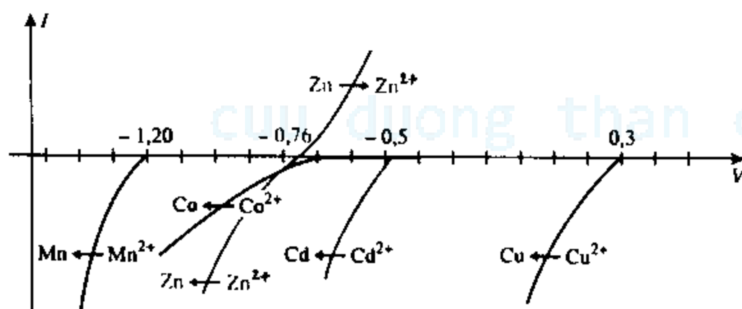
4.2. Các điều kiện điện phân công nghiệp

4.2.1. Tính cần thiết của sự xemen hóa

Ta làm rõ tính cần thiết của việc làm sạch bằng cách xemen hóa được trình bày ở *mục* 4.1 ; giả sử dung dịch cần điện phân chứa các tạp chất này. Theo *tư liệu* 27 sự khử catôt của đa số các tạp chất này là dễ hơn sự khử các ion Zn^{2+}. Như vậy, việc kết quả catôt sẽ thu được kẽm không nguyên chất, điều này không lợi về hai mặt :

- một mặt, cần phải có một phương pháp bổ sung để làm sạch kim loại;
- mặt khác nó làm giảm quá thế catốt của cặp H_2O^+/H_2.

Một phần đáng kể của dòng điện điện phân sẽ bị tiêu thụ cho phản ứng phụ, làm giảm hiệu suất theo dòng điện của quá trình.



◀ **Tư liệu 27.** *Các đường cong dòng - thế đối với sự khử catôt các ion khác nhau có mặt trước khi xemen hóa.*

4.2.2. Điện phân công nghiệp

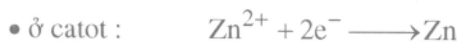
Sau khi xemen hóa, nồng độ của các ion Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} và Co^{2+} trong dung dịch thường thấp hơn $10^{-5} mol.l^{-1}$. Dung dịch Zn^{2+} như vậy là đã được làm sạch các ion có khả năng kết tủa cùng với kim loại Zn khi điện phân.

■ Việc điện phân được thực hiện trong các thùng bằng xi măng phủ policlorua vinyl, từ 30 đến $40^{o}C$. Các anôt bằng chì, không bị tấn công trong môi trường sunfat ; các catôt bằng nhôm. Dung dịch ban đầu chứa khoảng $2,5 mol.l^{-1}$ ion Zn^{2+} và 2 $mol.l^{-1}$ axit sunfuric H_2SO_4.

■ Điện thế U_{AC} nằm giữa 3,2 và 3,7V đối với mật độ dòng điện từ 400 đến 700 A.m^{-2}. Các phản ứng sau đây xảy ra :



• ở anot : $3H_2O \longrightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$



• ở catot : $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$

Với mật độ dòng như thế, điện thế này được phân chia thành :

$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{nhiệt động}} + \underbrace{(\eta_A - \eta_C)(I)}_{\text{động học}} + \underbrace{R.I}_{\text{thuần trở}}$$

tức là : 3,50 ≈ (1,23 - (-0,76)) + (0,60 - (-0,15)) + 0,75 (tính bằng V)

■ Hiệu suất dòng điện đạt xấp xỉ 0,9 và tiêu thụ năng lượng từ 3,0 đến 3,5 MWh trên 1 tấn Zn sản phẩm.

Kết tủa Zn kim loại trên catot thường được bóc đi bốn mươi tám tiếng một lần bằng cách *cạo* (hay *bóc*).

Việc sản xuất theo thùng điện phân có thể đạt tới 3t /ngày với mỗi thùng lên tới 86 catôt diện tích 1,6 m^2 (mặt đơn). Kẽm thu được rất sạch (99,995%) chứa không đến 50ppm tạp chất, chủ yếu là chì (từ anot). Không cần phải tinh chế tiếp.

Dung dịch sau khi đã bị nghèo kiệt (khoảng 2/3) các ion Zn^{2+} và tái sinh axit ở anot được quay vòng về ngâm chiết trung tính và axit.

Chú ý : Các ion Mn^{2+} *còn lại trong dung dịch sẽ tự oxi hóa thành* MnO_2 *trên anot chì.*

▸ **Luyện tập : BT 8 và 10.**

5 Sự ăn mòn ướt

Sự *ăn mòn* là tập hợp những hiện tượng mà từ đó một kim loại hay một hợp kim bị oxi hóa dưới ảnh hưởng của các chất phản ứng thể khí hay trong dung dịch.

Sự ăn mòn được gọi là *khô* khi các tác nhân oxi hóa không ở trong dung dịch; gọi là *ướt* trong trường hợp ngược lại.

Sự ăn mòn khô đã được trình bày ở *chương* 7.

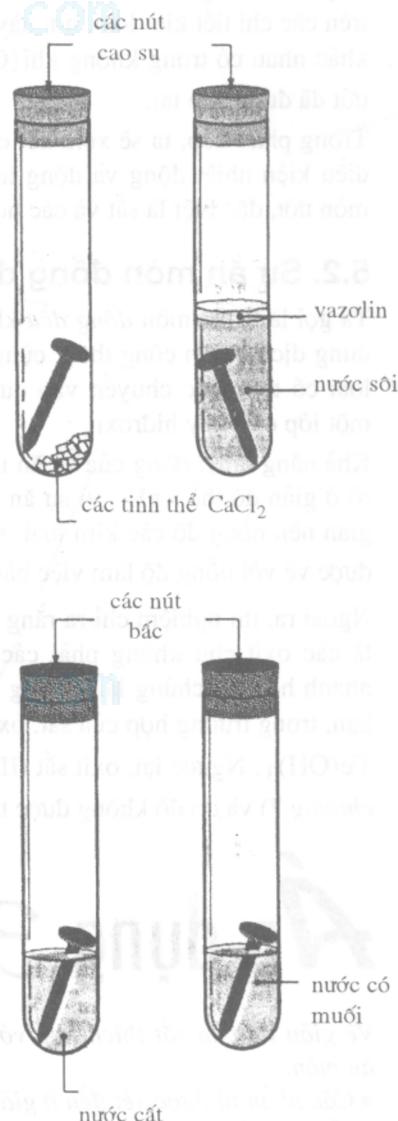
5.1. Các nhân tố ăn mòn ướt

■ Thí nghiệm minh họa

Bốn cái đinh bằng thép , được tẩy sạch mỡ bằng clorometan, đặt mỗi cái trong một ống nghiệm (tư liệu 28). Rồi cho vào :

• Ống thứ nhất, một vài tinh thể canxi clorua khan có tính hấp thụ hơi nước ;

• Ống thứ hai, nước được đun sôi trong vài phút để loại không khí ra khỏi nước, và cho vazơlin tạo thành một lớp ở bề mặt nước (khi nguội đi, lớp vazơlin này làm thành một cái nút ngăn mọi sự tiếp xúc giữa dung dịch và không khí) ;



Tư liệu 28. *Làm rõ các nhân tố khác nhau của sự ăn mòn ướt.*

- Ống thứ ba, nước cất cho ngập nửa cái đinh ;
- Ống thứ tư, nước có muối với lượng như thế.

Ta nút chặt hai ống đầu, hai ống kia nút nhẹ hơn. Sự ăn mòn chậm vì thế ta để yên các ống ít nhất trong 24h, trước khi quan sát.

Ta thấy rằng cái đinh trong ống thứ nhất dường như không bị ăn mòn ; ngược lại, các vết nâu gỉ thấy ở các ống kia. Lượng gỉ tạo thành tăng dần từ ống thứ nhì sang ống thứ ba và từ ống thứ ba sang ống thứ tư.

■ **Kết luận**

Sự có mặt cùng lúc của oxi và nước là một nhân tố thuận lợi cho sự ăn mòn ; cũng như vậy đối với sự có mặt của các ion, dù rằng chúng không tham gia vào cân bằng của các phản ứng.

Vậy mà không khí trái đất bao giờ cũng chứa một ít hơi nước ; ngưng tụ trên các chi tiết kim loại, hơi này tạo thành một màng nước mang các chất khác nhau có trong không khí (O_2, CO_2,...) . Thế là mọi nhân tố ăn mòn ướt đã được hợp lại.

Trong phần tiếp, ta sẽ xem xét các loại ăn mòn ướt khác nhau sau đó các điều kiện nhiệt động và động học cho phép bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn ướt, đặc biệt là sắt và các hợp kim sắt.

5.2. Sự ăn mòn đồng đều

Ta gọi là sự ăn mòn *đồng đều* khi tất cả bề mặt của kim loại tiếp xúc với dung dịch bị tấn công theo cùng một cách. Theo các điều kiện pH, kim loại có thể hoặc chuyển vào dung dịch dưới dạng các cation, hoặc phủ một lớp oxit hay hiđroxit.

Khả năng nhiệt động của sự ăn mòn kim loại theo hàm của pH được thấy rõ ở giản đồ thế - pH ; vì sự ăn mòn là một hiện tượng giải ra trong thời gian nên nồng độ các kim loại sinh ra thường là nhỏ : do đó các giản đồ được vẽ với nồng độ làm việc bằng $1 \mu mol.l^{-1}$.

Ngoài ra, thí nghiệm chỉ ra rằng các chất rắn tạo thành thông thường nhất là các oxit chứ không phải các hiđroxit, vì nếu các hidroxit tạo thành nhanh hơn thì chúng lại thường kém bền hơn các oxit tương ứng. Chẳng hạn, trong trường hợp của sắt, oxit Fe_2O_3 xuất hiện thay cho sắt hiđroxit $Fe(OH)_3$. Ngược lại, oxit sắt (II) FeO không bền ở nhiệt độ thường (*xem chương* 7) và do đó không được tính đến.

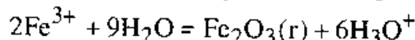
Áp dụng 3

Vẽ giản đồ của sắt thích hợp với việc nghiên cứu sự ăn mòn.

- *Các phần tử được xét đến ở giản đồ này là : Fe(r) ;* Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; $Fe_2O_3(r)$
- *Quy ước về nồng độ tổng :*

$$[Fe^{2+}]+[Fe^{3+}] = C_t = 10^{-6} mol.l^{-1} .$$

- *Các số liệu cần thiết để vẽ ở 298K là các thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn và hằng số* K_1 *của cân bằng :*



$$2Fe^{3+} + 9H_2O = Fe_2O_3(r) + 6H_3O^+$$

$Fe^{3+}/Fe^{2+}: E_1^0 = 0,77V$; $Fe^{2+}/Fe(r): E_2^0 = -0,44V$;

$$K_1 = \frac{h^6}{[Fe^{3+}]^2.c^{o4}} \text{, với } pK_1 = -1,44 .$$

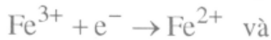
A. Nghiên cứu cặp sắt (III) / sắt (II)

Giới hạn kết tủa $Fe_2O_3(r)$ tương ứng với sự thỏa mãn đồng thời hai hệ thức :

$$[Fe^{3+}] = C_t \quad \text{và} \quad K_1 = \frac{h^6}{[Fe^{3+}]^2.c^{o4}}$$

Với $C_t = 1,0\mu mol.l^{-1}$, $pH_1 = 1,76 \approx 1,8$.

• Với pH < pH_1, nửa phương trình electron của cặp này với công thức Nernst tương ứng là :



$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{và}$$

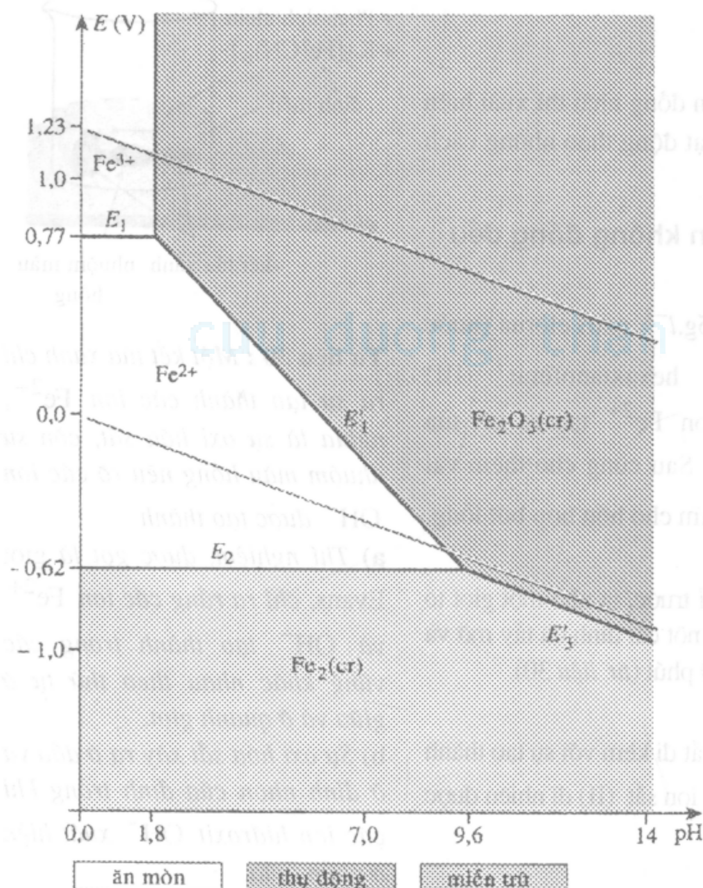
$$E_1 = E_1^0 + 0,059.\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

• Trên ranh giới phân chia các vùng trội của các ion Fe^{2+} và Fe^{3+}, nồng độ của chúng là bằng nhau :

$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = C_t/2$; vậy : $E_1 = E_1^0 = 0,77V$

• Với pH > pH_1, nồng độ Fe^{3+} được cố định bởi hằng số K_1 :

$$[Fe^{3+}] = \frac{h^3}{\sqrt{K_1}.c^{o2}}$$



Thêm nữa, nồng độ ion Fe^{3+} giảm rất nhanh khi pH tăng từ pH_1.

Ta coi là :

$$[Fe^{2+}] = C_t - [Fe^{3+}] \approx C_t$$

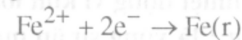
Biểu thức của E_1, tức là E_1' suy ra từ đó là :

$$E_1' = E_1^0 + 0,059.\log\left(\frac{1}{\sqrt{K_1}}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^3.\frac{c^o}{C_t}\right)$$

Với $C_t = 1,0\mu mol.l^{-1}$: $E_1' = $ **(1,08 – 0,177.pH)V**

B. Nghiên cứu cặp sắt (II)/ sắt (0)

Nửa phương trình electron của cặp này và công thức Nernst tương ứng là :



$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe(r)$$

và $$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2}.\log\frac{[Fe^{2+}]}{c^o}$$

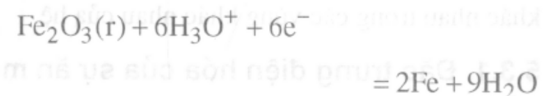
Với $C_t = 1,0\mu mol.l^{-1}$:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2}.\log\frac{C_t}{c^o} = \mathbf{-\ 0,62V}$$

C - Nghiên cứu cặp sắt (III)/ sắt(0)

$E_1 = E_2$ đối với $pH = 9,6 = pH_2$.

Với pH ≥ pH_2, phải xem xét cặp :



$$Fe_2O_3(r) + 6H_3O^+ + 6e^- = 2Fe + 9H_2O$$

Đường thẳng tương ứng có thể được vẽ liên tục ; độ dốc của nó là -0,059.

Phương trình đầy đủ của đoạn này là :

$$E_3 = \mathbf{(-0,05 - 0,059.pH)V}$$

Biểu đồ được vẽ ở *tư liệu* 29.

◄ **Tư liệu 29**. Biểu đồ thế - pH cho việc nghiên cứu sự ăn mòn sắt ($C_t = 1,0\mu mol.l^{-1}$)

Biểu đồ này nêu bật sự tồn tại của ba miền : miền trừ ; ăn mòn ; thụ động.

Các kết luận : Trên giản đồ thu được ở *tư liệu* 29, mỗi một phần tử được xét có một vùng tồn tại hoặc vùng trội so với các vùng gần nó, nhưng các ion Fe^{2+} có khuynh hướng tự phân hóa trong môi trường bazơ. Giản đồ *E*-pH của nước chỉ ra rằng ngay cả đối với nồng độ để vẽ này, sắt kim loại cũng không thể cùng tồn tại với pha nước.

Nhưng, thí nghiệm chỉ ra rằng sắt kim loại dường như ổn định trong vùng tồn tại của $Fe_2O_3(r)$. Thực ra kim loại đã chịu một sự **ăn mòn đồng đều** và phủ một lớp $Fe_2O_3(r)$ hầu như không thể trông thấy ; lớp này bám chặt và không thấm nước, ngăn mọi tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch, điều này ngăn cấm sự tiếp tục ăn mòn sâu hơn : ta nói là **sắt bị thụ động hóa bởi lớp oxit Fe_2O_3 .**

Hiện tượng này là tương đối tổng quát :

Ta thường có thể xác định trên giản đồ *E*- pH của một nguyên tố kim loại có ba vùng :

- **Vùng *miễn trừ* : là vùng mà mọi sự ăn mòn kim loại không thể xảy ra về mặt nhiệt động vì kim loại bền trong vùng này ;**
- **Vùng *ăn mòn* : là vùng sự ăn mòn kim loại có thể xảy ra về mặt nhiệt động và dẫn tới các chất tan được hay thấm nước, điều này cho phép tiếp tục sự oxi hóa kim loại ;**
- **Vùng *thụ động* : là vùng mà sự ăn mòn kim loại có thể xảy ra về mặt nhiệt động, nhưng ở đó oxit tạo thành một lớp không thấm nước làm cho việc ăn mòn tiếp tục là vô cùng chậm.**

➤ Luyện tập : BT 11 và 14.

5.3. Sự ăn mòn không đồng đều

Khi mà hỗn hợp phản ứng không còn là hoàn toàn đồng nhất thì xuất hiện sự ăn mòn *không đồng đều* vì sự ăn mòn này hoạt động theo những cách khác nhau trong các vùng khác nhau của hệ.

5.3.1. Đặc trưng điện hóa của sự ăn mòn không đồng đều

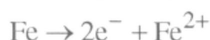
■ **Thí nghiệm**

Ta điều chế một dung dịch nước chứa khoảng 25g.l^{-1} natri clorua (nước biển nhân tạo) và 1 g.l^{-1} kali hexaxianoferat (III) ($[Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$). Ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và ion Fe^{2+} tạo ra kết tủa xanh, màu xanh Turnbull của $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Sau cùng cho thêm vài ml dung dịch phenolphtalein và 10g.l^{-1} aga để làm cho hỗn hợp bớt lỏng. Đun nóng hỗn hợp này.

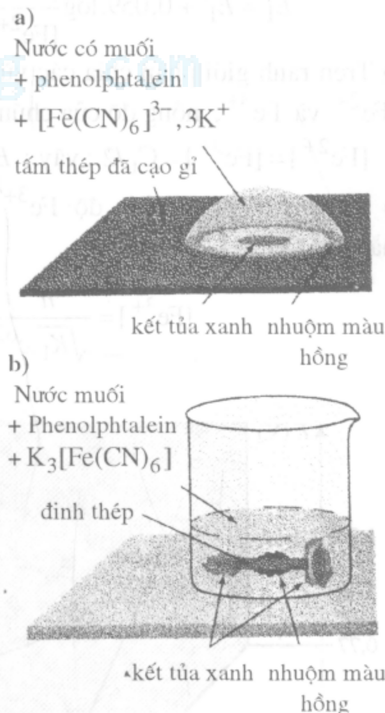
Trên một tấm thép đã làm sạch mỡ và cạo sạch gỉ trước, ta nhỏ một giọt to dung dịch trên. Mặt khác ở đáy một cái cốc ta để một cái đinh đã tẩy mỡ và đổ ngập dung dịch. Khảo sát kết quả sau khoảng 20 phút (*tư liệu* 30).

■ **Giải thích các thí nghiệm**

Hai thí nghiệm đã trình bày chỉ ra rằng sự ăn mòn sắt đi kèm với sự tạo thành các ion Fe^{2+} và OH^- ở các chỗ khác nhau. Các ion sắt (II) dĩ nhiên được hình thành do sự oxi hóa sắt theo nửa phương trình :



$$Fe \rightarrow 2e^- + Fe^{2+}$$



Tư liệu 30 : *Một kết tủa xanh chỉ ra sự tạo thành các ion Fe^{2+}, nghĩa là sự oxi hóa sắt, còn sự nhuộm màu hồng nêu rõ các ion OH^- được tạo thành.*

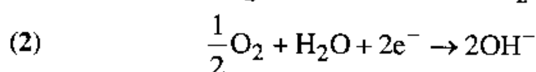
a) *Thí nghiệm, được gọi là* giọt Evans, *chỉ ra rằng các ion Fe^{2+} và OH^- tạo thành trong các vùng khác nhau theo thứ tự ở giữa và ở quanh giọt.*

b) *Sự oxi hóa sắt xảy ra ở đầu và ở đinh nhọn của đinh trong khi các ion hiđroxit OH^- xuất hiện ở phần giữa.*

Các ion hiđroxit có thể hoặc đến từ sự khử nước theo (1), hoặc từ sự khử oxi hòa tan theo (2) :



(1) $$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$



(2) $$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

Phản ứng thứ hai sẽ trội hơn khi lượng oxi đủ.

Các electron sử dụng di chuyển từ vùng oxi hóa sắt tới vùng khử oxi sâu dần vào bên trong miếng kim loại (*tư liệu* 31) trong khi sự di chuyển của các ion dẫn tới sự đóng kín mạch điện.

Sự có mặt ban đầu của các ion Na^+ và Cl^- trong dung dịch tiếp xúc với kim loại làm cho dung dịch dẫn điện mạnh hơn, đẩy nhanh sự ăn mòn kim loại .

Hai thí nghiệm như vậy chỉ ra rằng **sự oxi hóa sắt và sự khử oxi xảy ra đồng thời, nhưng trong các vùng khác nhau.**

Hiện tượng này giống như hiện tượng đặc trưng của các máy phát điện hóa : các phản ứng điện hóa oxi hóa và khử diễn ra ở các vị trí khác nhau, các điện tích truyền đi dưới dạng electron trong các điện cực và dây dẫn, và dưới dạng các ion trong các dung dịch và cầu nối.

Do đó người ta gọi cơ cấu chịu trách nhiệm về sự ăn mòn trong trường hợp như vậy là một **vi pin.**

Sự ăn mòn sử dụng các *vi pin* được gọi là *sự ăn mòn điện hóa* vì trái với phản ứng hóa học, nó xảy ra mà *không có sự chuyển trực tiếp* electron của chất khử sang chất oxi hóa.

• Vùng tương ứng với cực dương của vi pin là catôt, là vùng mà tại đó diễn ra sự khử.

• Vùng tương ứng với cực âm của vi pin là anôt, là vùng mà tại đó diễn ra sự oxi hóa.

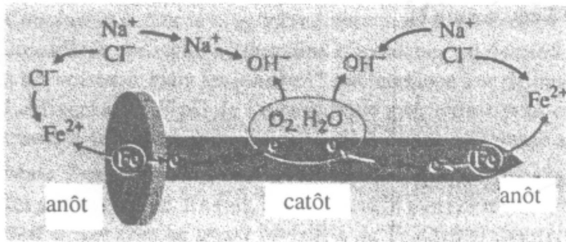
5.4. Các yếu tố tạo thuận lợi cho sự ăn mòn không đồng đều

■ Giải thích các thí nghiệm

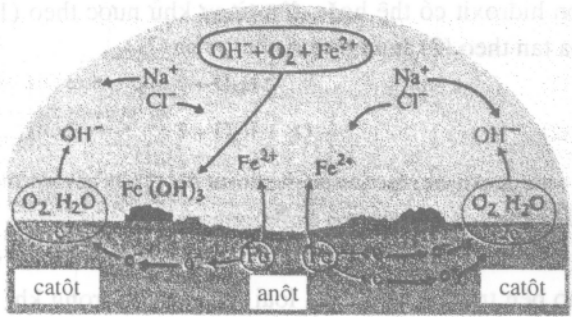
• Trong trường hợp cái đinh, các vùng anôt, nơi mà kim loại bị oxi hóa, là đầu và mũi đinh. So với phần còn lại của đinh, hai vùng này đã phải chịu các ứng lực cơ học bổ sung do sự rèn nguội, làm cho chúng càng nhạy cảm hơn với sự ăn mòn.

• Trong trường hợp giọt dung dịch, anôt ở giữa giọt, catôt ở vùng ngoại biên. Tấm kim loại là đồng nhất trên tất cả bề mặt của giọt. Như vậy cái phân biệt vùng anôt và vùng catôt không nằm ở trong kim loại mà ở trong dung dịch tiếp xúc với nó ; vùng ngoại vi của giọt tạo cho không khí một bề mặt tiếp xúc lớn hơn là vùng trung tâm của giọt. Vì vậy oxi hòa tan ở đây dễ dàng hơn.

Chính gradien nồng độ của oxi xác định tính chất điện hóa ở các vùng khác nhau của giọt : **vùng catôt là vùng tại đó nồng độ oxi hòa tan là mạnh nhất, vùng anôt là vùng tại đó nồng độ này là nhỏ nhất**. Phản ứng xảy ra theo hướng làm biến mất sự khác biệt này (*tư liệu* 32).



Tư liệu 31 : *Các phản ứng điện hóa (→) và sự tuần hoàn của các phần tử mang điện tích (→) trong quá trình ăn mòn cái đinh.*



Tư liệu 32 : *Các phản ứng điện hóa (→) và hóa học (→) trong thí nghiệm về* giọt Evans. *Sự tạo thành một vành han gỉ giữa vùng anôt và catôt được thực hiện theo hai giai đoạn : các ion* Fe^{2+} *và* OH^- *di chuyển theo chiều ngược nhau, gặp nhau trong vùng trung gian để cho kết tủa sắt (II) hiđroxit* $Fe(OH)_2$. *Sắt (II) hiđroxit, sau đó nhanh chóng bị oxi hóa bởi oxi hòa tan, thành sắt (III) hiđroxit* $Fe(OH)_3$, *màu gỉ.*

■ **Tổng quát hóa**

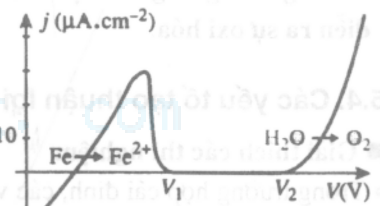
Tất cả mọi nguyên nhân do tính không đồng nhất của hệ đều can dự :

- sự tiếp xúc giữa hai kim loại khác nhau hay là građien của thành phần trong trường hợp hợp kim ;
- građien nồng độ của dung dịch, nhất là hàm lượng oxi hòa tan ;
- građien nhiệt độ ;
- bề mặt tương đối của anôt và catôt. Một catôt lớn liên kết với một anôt nhỏ dẫn đến một mật độ của dòng điện anôt rất cao và như vậy dẫn đến sự ăn mòn điểm, như các lỗ kim châm chẳng hạn.

6 Các phương pháp bảo vệ

6.1. Trở lại hiện tượng thụ động hóa

Một số kim loại, với sự có mặt của một chất oxi hóa, có thể hình thành ở bề mặt một màng oxit mịn, bám chắc và liên tục. Các kim loại đó hầu như trơ ngay cả trong các môi trường có tính chất ăn mòn mạnh như môi trường biển. Đó là trường hợp của crom, nhôm, titan... Trong thực tế chúng được sử dụng hoặc nguyên chất, hoặc dưới dạng các hợp kim. Tính chất này được vận dụng để bảo vệ thép (*tư liệu* 33).



Tư liệu 33. *Làm rõ sự thụ động hóa của thép nhờ vào đường cong dòng - thế. Một điện cực bằng thép có 17% crom nhúng vào axit sunfuric* H_2SO_4 $5 mol.l^{-1}$. *Đỉnh của đường cong tương ứng với sự tạo thành màng oxit, sau đó j giảm đột ngột và trở nên rất yếu khi màng đã hình thành. Hợp kim bị thụ động hóa ở bên trên thế* V_1. *Với thế* V_2, *xuất hiện sự thoát khí oxi là đặc trưng của sự oxi hóa nước.*

Thép thường dùng là hợp kim sắt và cacbon chứa từ 0,15% đến 0,85% (về khối lượng) cacbon ; sự có mặt của cacbon cải thiện các tính chất cơ học của sắt mà không giảm được tính dễ bị ăn mòn.

Ngược lại, nếu ta cho thêm crom vào sắt, hợp kim thu được chống ăn mòn tốt hơn nhiều. Khi tỉ lệ phần trăm khối lượng crom vượt quá khoảng 12%, ta thu được **thép không gỉ**.

Thông thường, các thép không gỉ ngoài crom còn chứa các kim loại như niken hay molipđen ; crom và niken đắt, cho nên thép không gỉ chỉ dành cho các sử dụng đặc biệt. Như vậy, 85% lượng thép được sử dụng là thép thường cần phải được bảo vệ khỏi sự ăn mòn.

6.2. Xử lí bề mặt

Vì sự ăn mòn gây ra bởi sự tiếp xúc của kim loại với không khí hoặc với một dung dịch nên người ta tránh sự tiếp xúc này bằng cách phủ lên bề mặt kim loại một lớp không thấm. Có nhiều cách xử lí bảo vệ theo kiểu này :

- Phủ một lớp không phải kim loại : men, sơn, vecni, màng chất dẻo,...
- Phủ một lớp kim loại khác chống ăn mòn tốt hơn. Việc phủ này có thể thực hiện hoặc bằng điện phân (*mạ crom, mạ niken, mạ bạc, mạ kẽm...*) hoặc nhúng trong kim loại nấu chảy (*sự mạ*).
- Tạo thành một lớp bề mặt bảo vệ dựa vào một phản ứng hóa học: Khi nhúng một miếng thép vào một dung dịch nóng chứa (ion photphat hay axit photphoric H_3PO_4, sẽ làm xuất hiện một lớp sắt photphat không thấm. Thủ thuật này là phương pháp photphat hóa Parker, được dùng trong công nghiệp ô tô để bảo vệ các thùng xe.

Chú ý : Trong trường hợp nhôm, một lớp bề mặt oxit được tạo thành một cách tự phát. Tuy nhiên, để tăng cường sự bảo vệ nhôm, người ta tăng cường lớp oxit bằng cách anot hóa, *nghĩa là, trong quá trình điện phân trong đó chi tiết bằng nhôm giữ vai trò anot. Nhôm anot hóa ngày càng được dùng nhiều trong xây dựng*

➤ **Luyện tập : BT 12 và 15.**

6.3. Các khuyết tật điểm của lớp phủ

Có khi lớp bảo vệ có một vài khuyết tật điểm, hoặc vì lớp phủ không thể bám dính chắc vào sắt, hoặc vì một va đập đã gây ra sự phá hủy cục bộ của lớp này. Như vậy sắt lại tiếp xúc với môi trường có tính ăn mòn. Tuy vậy, sự ăn mòn không phải là chắc chắn :

- Khi lớp phủ là phi kim, nó không thể tham gia vào các phản ứng điện hóa. Ở những chỗ mà lớp phủ này biến mất, sắt bị tấn công vì không được bảo vệ.
- Khi lớp phủ là kim loại, một vi pin hình thành trong vùng mà tại đó sắt đã bị phơi trần ra. Nếu kim loại của lớp phủ có tính khử kém hơn sắt (trường hợp niken, crom, thiếc...) thì sắt đóng vai trò anot và chịu sự ăn mòn nhanh hơn (*tư liệu* 34a). Ngược lại, nếu kim loại của lớp phủ có tính khử mạnh hơn sắt (trường hợp kẽm), sắt đóng vai trò catot và không bị ăn mòn (*tư liệu* 34b).

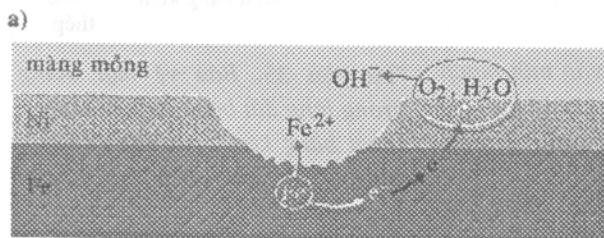
Kết luận : **Nếu lớp phủ bảo vệ được làm bởi một kim loại có tính khử mạnh hơn sắt, sắt được bảo vệ, ngay cả nếu như lớp này không phải là hoàn toàn không thấm. Sự bảo vệ được đảm bảo chừng nào mà lớp phủ chưa bị phá hoại hoàn toàn. Trong mọi trường hợp khác, các khuyết tật của lớp phủ bảo vệ là những trung tâm ăn mòn sắt.**

Tư liệu 34. *Các phản ứng điện hóa xung quanh một khuyết tật của lớp kim loại bảo vệ.*

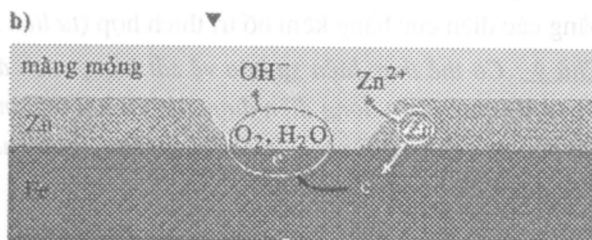
a) *Khi sắt kém bền (tính khử cao hơn) so với kim loại bảo vệ, thì kim loại này, với sự có mặt của một khuyết tật của lớp bảo vệ, trở thành phụ trợ cho sự ăn mòn.*

b) *Khi sắt bền hơn (tính khử kém hơn) kim loại bảo vệ, kim loại này" bị hi sinh" để bảo vệ sắt.*

a)



b)



6.4. Sử dụng kẽm vào việc bảo vệ thép

Gần 40% sản lượng kẽm của Pháp dùng để chống sự ăn mòn.

6.4.1. Phủ lớp kẽm

Dù kẽm $(E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V)$ có tính khử mạnh hơn sắt $(E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V)$, kẽm vẫn chống lại sự ăn mòn của không khí tốt hơn sắt, vì nó tự che phủ bằng một lớp kẽm hiđrocacbonat, dính bám chắc và không thấm, che cho kim loại không bị tấn công sâu. Thêm nữa, như đã nói trong *mục* 6.3, sự có mặt của các vết nứt ở lớp kẽm không làm mất khả năng bảo vệ thép, hơn nữa vì các sản phẩm oxi hóa kẽm thường làm cho các vết nứt được bịt lại.

Việc phủ lớp kẽm có thể tiến hành theo nhiều cách trong đó hai cách chính là *mạ* và *tráng kẽm bằng điện* :

■ **Mạ (galvanisation)**

Mạ là phủ lên thép một lớp kẽm bằng cách nhúng thép vào kẽm nấu chảy. Phương pháp này, được sử dụng từ giữa thế kỉ XIX, dựa trên sự khác nhau giữa nhiệt độ nóng chảy của kẽm $(\theta_{nc} = 419^oC)$ và của sắt $(\theta_{nc} = 1535^oC)$. Trước khi nhúng, miếng thép đã được tẩy mỡ, tẩy gỉ, nung nóng sơ bộ,...

Nhiệt độ của bể mạ kẽm gần 450^oC - đủ để hai kim loại khuếch tán vào nhau tạo thành nhiều lớp hợp kim.

■ **Tráng kẽm bằng điện**

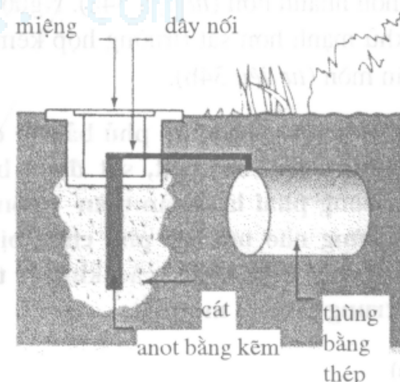
Theo phương pháp này, ngày càng được sử dụng nhiều hơn, sự phủ kẽm được thực hiện bằng điện phân, vật cần tráng kẽm đóng vai trò catot. Bể điện phân là một dung dịch đặc kẽm (II), thường dưới dạng phức chất $[ZnCl_4]^{2-}$ hay $[Zn(OH)_4]^{2-}$ và anot là kẽm nguyên chất. Hàm lượng kẽm (II) của bể mạ được duy trì không đổi bằng *sự hòa tan* của anot. Để thu được lớp mạ bám dính chặt và kết tinh tốt người ta tiến hành với mật độ dòng điện ở mức vài trăm ampe trên m^2. Độ dầy của lớp mạ thường, đạt từ 5 đến 10 μm.

6.4.2. Bảo vệ bằng anot hi sinh

Trong một vi pin, sắt bị ăn mòn ở nơi nào mà nó đóng vai trò cung cấp các eclectron cần thiết cho sự khử các tác nhân ăn mòn, như là oxi. Để bảo vệ nó, người ta tạo ra một mạch điện trong đó sắt đóng vai trò catot ; khi đó sắt nhận một dòng electron, làm cho oxi bị khử khi tiếp xúc với nó mà chính sắt lại không bị ăn mòn. Để làm việc này, chỉ cần nối sắt với một kim loại có tính khử mạnh hơn để kim loại này chịu sự oxi hóa thay cho sắt. Kim loại này là một anot tự ăn mòn dần dần : đó là một anot *hi sinh*.

Như vậy, các vỏ thép của tàu thủy hay các ống dẫn ngầm được bảo vệ bằng các điện cực bằng kẽm bố trí thích hợp (*tư liệu* 35).

<u>Chú ý</u> : Có thể thực hiện sự bảo vệ sắt bằng cách đặt nó vào một mạch trong đó chiều của dòng điện được áp đặt bởi một máy phát ở ngoài, cực âm của máy được nối vào sắt. Nhưng phương pháp này kém mềm dẻo hơn việc dùng các anot hi sinh nhiều.



Tư liệu 35. *Bảo vệ một thùng trong lòng đất bằng anot* hi sinh. *Anot bằng kẽm phải đặt trên một vỉa cát xốp cho phép loại bỏ các ion* Zn^{2+}

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ Cường độ đi qua điện cực tỉ lệ với tốc độ các quá trình điện hóa học diễn ra tại đó. Nếu tính cường độ vào dung dịch là dương thì I là dương nếu điện cực là trung tâm của sự oxi hóa ; I là âm nếu nó là trung tâm của sự khử.

Cường độ I của dòng điện phụ thuộc vào cái yếu tố động học sau : nồng độ chất tan c_i, nhiệt độ T, bản chất của điện cực, diện tích S của bề mặt tiếp giáp điện cực - dung dịch và thế V của điện cực. Thường ta có thể đặt I dưới dạng :

$$I = k(T, V, S).f(c_i)$$

Các đường cong biểu diễn các biến thiên của I theo hàm của V ở T và c_i không đổi, được gọi là đường dòng - thế của cặp Ox/Kh đối với điện cực được xét.

■ Nếu điện cực được tách riêng, nó sẽ ở trạng thái cân bằng : dòng điện toàn phần I qua điện cực khi đó bằng không và thế so với H.S. E là đặc trưng của trạng thái cân bằng.

V khi đó, *theo định nghĩa, là thế oxi hóa - khử của cặp* E_{Ox_1/Kh_1}

$$(V)_{I=0} = E_{Ox_1/Kh_1}$$

Nếu dòng điện I khác không, V không còn bằng thế cân bằng của cặp Ox_1/Kh_1.

Theo dạng đường cong dòng- thế, ta có thể phân biệt hai loại hệ điện hóa (*cặp oxi hóa - khử và điện cực*) :

• *Các hệ nhanh :* Ngay khi V khác E_{Ox_1/Kh_1}, cường độ I đi qua điện cực là quan trọng (dương nếu $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$) là dương , âm trong trường hợp trái lại).

• *Các hệ chậm :* Có một khoảng của $(V - E_{Ox_1/Kh_1})$ mà cường độ I hầu như bằng không. Để thu được cường độ I_M, phải đưa điện cực tới thế V_M sao cho :

$$V_M = E_{Ox_1/Kh_1} + \eta(I_M)$$

Trong đó $\eta(I_M)$ là quá thế đối với cường độ I_M.

Theo quy ước, quá thế anôt η_a là dương, trong khi quá thế catôt η_a là âm.

■ Việc sử dụng các đường cong dòng - thế để giải thích một phản ứng oxi hóa - khử cần phải xét các đường cong dòng - thế của *hai* hệ, thế của hai cặp oxi hóa - khử, một kí hiệu (1) chịu sự khử, hệ kia kí hiệu (2) chịu sự oxi hóa. Tốc độ trao đổi electron giữa hai cặp oxi hóa - khử hiện rõ từ các đường cong $I = f(V)$ nhờ vào điều kiện thể hiện tính chất bảo toàn điện tích :

$$I_{a_2} = -I_{c_1}$$

■ ĐIỆN PHÂN

♦ **Máy điện phân** là một hệ gồm một máy phát điện và hai điện cực nhúng trong một dung dịch dẫn điện. Dưới ảnh hưởng của máy phát, áp đặt chiều của dòng điện, sự oxi hóa xảy ra ở anôt và sự khử ở catôt. Điện phân là một phản ứng *không tự nhiên* và thu nhiệt : nó chỉ xảy ra nhờ năng lượng do máy phát cung cấp.

♦ **Định luật Faraday** : Điện tích đi qua một máy điện phân tỉ lệ với lượng chất tạo thành ở các điện cực.

♦ Để có sự điện phân, cần phải có một hiệu số điện thế U_{AC} cao hơn hay bằng điện thế ngưỡng sao cho phản ứng điện hóa có thể xảy ra về mặt nhiệt động ở mỗi điện cực.

- V_A phải cao hơn thế cân bằng của cặp có thế oxi hóa - khử thấp nhất có mặt ở anôt.
- V_C phải thấp hơn thế cân bằng của cặp có thế oxi hóa - khử cao nhất có mặt ở catôt.

Ở anôt, ba phản ứng oxi hóa có thể xảy ra : sự oxi hóa của chất hòa tan, sự oxi hóa các phân tử nước và sự oxi hóa vật liệu làm điện cực. Ở catôt , hai phản ứng khử có thể diễn ra : sự khử các chất hòa tan và sự khử các phân tử nước. Các đường cong dòng- thế cho phép thấy rõ các yếu tố động học và nhiệt động tác động một mặt vào hệ thức giữa điện thế U_{AC} và cường độ I và mặt khác đến sự lựa chọn các phản ứng sinh ra ở các điện cực



$$U_{AC}(I) = \underbrace{(E_2 - E_1)}_{\text{nhiệt động}} + \underbrace{(\eta_a - \eta_c)(I)}_{\text{động học}} + \underbrace{R.I}_{\text{thuần trở}}$$



♦ Cân bằng điện phân dung dịch axit của kẽm sunfat là :

- ở anôt : $$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$$
- ở catôt : $$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$$

Phản ứng catôt là dưới sự điều khiển động học. Ở anôt, động học chỉ tác động để làm tăng điện thế ngưỡng của sự oxi hóa, nhưng không làm thay đổi bản chất của chất phản ứng chịu sự oxi hóa này.

■ SỰ ĂN MÒN

Sự ăn mòn là tổ hợp các hiện tượng mà qua đó một kim loại hay một hợp kim bị oxi hóa dưới ảnh hưởng của các chất phản ứng thể khí hay trong dung dịch. Sự ăn mòn được gọi là *khô* khi các tác nhân oxi hóa không ở trong dung dịch, là *ướt* trong trường hợp ngược lại.

Trên giản đồ E - pH của một nguyên tố kim loại, ta có thể xác định ba vùng : vùng *miễn trừ* tại đó mọi sự tấn công lên kim loại là không thể xảy ra về mặt nhiệt động ; vùng *ăn mòn* là vùng mà sự tấn công kim loại có thể xảy ra về mặt nhiệt động ; vùng *thụ động* là vùng mà sự tấn công kim loại là có thể xảy ra về mặt nhiệt động, nhưng một lớp oxit không thấm nước làm cho sự tấn công này là vô cùng chậm.

Sự ăn mòn xảy ra qua các *vi pin* được gọi là sự ăn mòn *điện hóa học*, vì trái với phản ứng hóa học, phản ứng điện hóa xảy ra *không có sự chuyển trực tiếp* các electron của chất khử sang chất oxi hóa. Tất cả các nguyên nhân của tính không đồng nhất của hệ tác động để làm thuận lợi cho sự ăn mòn : sự tiếp xúc giữa hai kim loại khác nhau hoặc građien thành phần trong trường hợp hợp kim ; građien thành phần dung dịch, nhất là hàm lượng oxi hòa tan ; građien nhiệt độ ; điện tích tương đối của anôt và catôt.

■ Các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn :

♦ **Sự thụ động hóa :** Đó là sự bảo vệ một số kim loại hoặc hợp kim bằng sự tạo thành một màng oxit mịn, bám dính chắc và liên tục (trường hợp crom Cr, nhôm Al, titan Ti và các thép không gỉ).

♦ **Việc xử lí bề mặt :** Ngăn chặn sự tiếp xúc với môi trường ăn mòn bằng cách phủ lên bề mặt kim loại một lớp không thấm (lớp phủ phi kim ; phủ một lớp kim loại khác chống sự ăn mòn tốt hơn). Việc phủ kẽm có thể thực hiện hoặc bằng cách *mạ kẽm điện*, hoặc bằng cách *mạ* (nhúng trong bể kẽm nóng chảy).

♦ **Anôt hi sinh :** Kim loại *M* cần bảo vệ được nối với một kim loại có tính khử hơn và chịu sự oxi hóa thay cho nó. Kim loại này là một anôt *hi sinh*.

BÀI TẬP

Trừ phi có ghi chú rõ ràng trái lại : T = 298K *và* $2,3\frac{RT}{F} = 0,06V$

Các giá trị cần thiết có thể lấy ở bảng số liệu trong phụ lục 1, khi không được cung cấp.

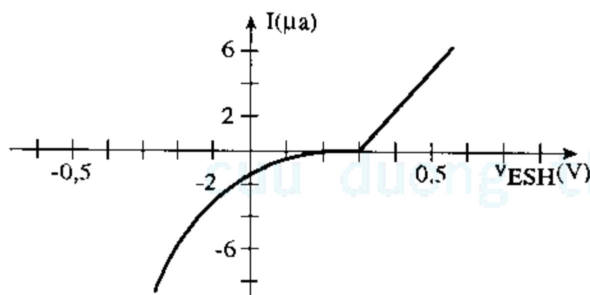
Áp dụng trực tiếp bài giảng

1 Đường cong *I = f (V)* đối với cặp Cu^{2+}/Cu

1) *Tư liệu* dưới đây cho đường cong $I = f(V)$ đối với một điện cực đồng tiếp xúc với dung dịch đồng sunfat $CuSO_4$ 0,1mol.l^{-1}. Xác định các phản ứng điện hóa sử dụng.

2) Bình luận vị trí các đường cong đối với $I = 0$. Với $I \neq 0$, điện thế của mỗi điện cực khác với điện thế cân bằng. Xác định quá thế anot η_a và quá thế catot η_c.

3) Nếu ta tăng điện thế, ta thấy xuất hiện một đoạn nằm ngang trên một trong các nhánh. Bổ sung một cách định tính giản đồ và giải thích nguồn gốc của đoạn nằm ngang này.



2 Đường cong *I = f(V)* đối với một điện cực kẽm

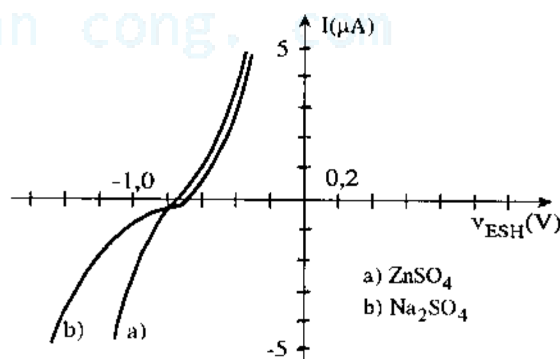
Tư liệu dưới đây cung cấp các đường cong $I = f(V)$ đối với một điện cực kẽm tiếp xúc với dung dịch kẽm sunfat $ZnSO_4$ 0,1 mol.l^{-1}, sau đó với dung dịch natri sunfat cùng nồng độ. pH của chúng gần 5.

1) Viết và phân loại tất cả các phản ứng catot và anot có thể dự tính trong các điều kiện thí nghiệm nêu trên. Với các cặp liên quan đến phần tử có nồng độ chưa biết, dùng các thế tiêu chuẩn biểu kiến.

2) Chỉ rõ và giải thích phản ứng tương ứng với các phần khác nhau của hai đường cong.

3) Nếu ta tăng điện thế, ta thấy xuất hiện một đoạn nằm ngang ở trên một trong các nhánh. Bổ sung về mặt định tính giản đồ và giải thích nguồn gốc của đoạn nằm ngang này.

Nhắc lại : Trong dung dịch nước, các ion HSO_4^- và SO_4^{2-} không tham gia vào sự khử.



3 Đường cong *I = f(V)* đối với điện cực chì

Tư liệu dưới đây trình bày dạng của một đường cong dòng - thế được ghi với một điện cực chì như là điện cực làm việc và dung dịch axit sunfuric 1mol.l^{-1} (pH ≈ 0) là chất điện li.

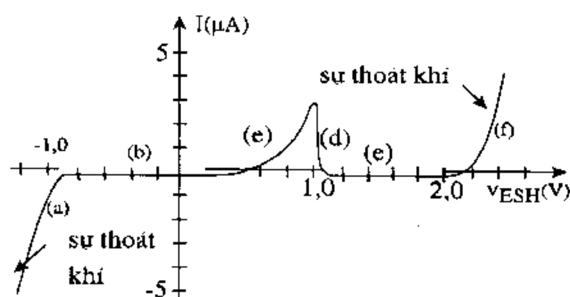
1) Viết và phân loại tất cả các phản ứng tương ứng với các phần khác nhau của đường cong.

2) Chỉ rõ và có giải thích các phản ứng tương ứng với các phần khác nhau của đường cong.

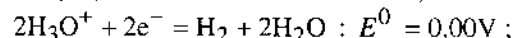
3) Từ đó suy ra rằng việc có thể dùng điện cực chì làm anot không bị ăn mòn, là do sự thụ động hóa của kim loại mà ta sẽ chỉ rõ bản chất.

4) Xác định quá thế của oxi và của hiđro trên chì kim loại. Các đại lượng này có phải là không đổi ?

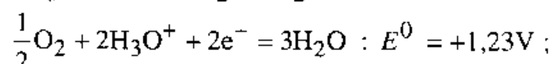
Nhắc lại : HSO_4^- và SO_4^{2-} không tham gia vào sự khử.



Số liệu (thế oxi hóa - khử tiêu chuẩn) :



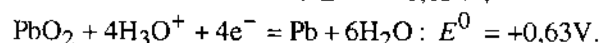
$2H_3O^+ + 2e^- = H_2 + 2H_2O \; : \; E^0 = 0{,}00V$;



$\frac{1}{2}O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- = 3H_2O \; : \; E^0 = +1{,}23V$;



$Pb^{2+} + 2e^- = Pb \quad : \; E^0 = -0{,}13V$;



$PbO_2 + 4H_3O^+ + 4e^- = Pb + 6H_2O : \; E^0 = +0{,}63V$.

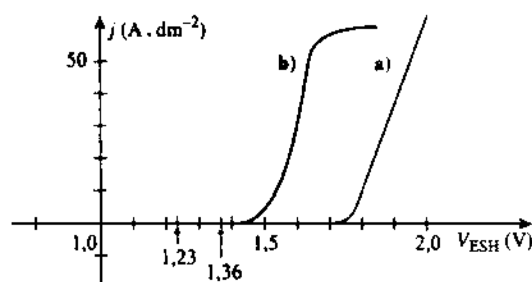
4 Các phản ứng cạnh tranh và các đường cong *I = f(V)*

Thực tế có nhiều phản ứng điện hóa cạnh tranh nhau trên cùng một điện cực. *Tư liệu* dưới đây trình bày dạng của các đường cong *j(V)* được ghi với một điện cực bằng platin làm việc và chất điện li là : **a)** dung dịch axit sunfuric 1 mol.l^{-1} ; **b)** dung dịch axit clohiđric 1 mol.l^{-1}.

1) Viết các phản ứng anôt được thực hiện trong các điều kiện thí nghiệm trên.

2) Xác định giá trị quá thế của oxi và của clo trên platin kim loại. Các đại lượng này có phải là không đổi ?

3) Bổ sung đầy đủ đường cong j(V) đối với dung dịch axit clohiđric khi V biến thiên tới 2V.



5 * Sự xemen hóa đồng bởi sắt

1) Nhắc lại định nghĩa phản ứng xemen hóa. Viết phương trình cân bằng của phản ứng xemen hóa đồng bởi sắt. Tính hằng số cân bằng ở 25°C.

2) Xác định khối lượng lí thuyết của sắt phải tiêu thụ trên kg đồng.

3) Trên thực tế, các dung dịch xử lí theo phương pháp xemen hóa là các dung dịch loãng của sunfat đồng (10 g.l^{-1} đồng) có pH gần bằng 3. Biểu diễn định tính các đường cong dòng - thế khi 1% rồi 99% đồng đã bị khử, hệ được giả định là nhanh.

4) Khối lượng sắt phải tiêu thụ thực tế vào khoảng giữa 1,2 và 2,6 kg sắt trên kg đồng. Sử dụng các giản đồ thế -pH của sắt và của đồng trong dung dịch đã cho ở *chương* 8 để phát biểu các phản ứng phụ. Việc làm thoáng khí dung dịch có phải là một yếu tố thuận lợi không ?

6 Sự điện phân với anôt tan được

Ta xét một máy điện phân mà hai điện cực bằng đồng nhúng trong dung dịch đồng (II) sunfat 1mol.l^{-1} có pH gần bằng 5.

1) Những phản ứng điện hóa nào có thể xảy ra ở các điện cực ?

2) Sử dụng đường cong I = f(V) đối với điện cực đồng ở *bài tập* 1 và các đường cong đã trình bày trong giáo trình, nghiên cứu động học của các phản ứng trên.

3) Điện thế tối thiểu phải dùng là bao nhiêu để quan sát được sự điện phân ? Nồng độ ion đồng (II) trong dung dịch biến thiên như thế nào ?

7 Sự thụ động hóa kim loại nhôm

Khi tiếp xúc với không khí, nhôm kim loại bị bao phủ một cách tự phát một lớp nhôm (III) oxit bảo vệ cho nó khỏi bị ăn mòn tiếp tục. Để cải thiện sự bảo vệ đó, người ta tăng cường lớp oxit này bằng cách điện phân.

1) Công thức của nhôm (III) oxit là như thế nào ? Từ đó suy ra phương trình phản ứng điện hóa để thu oxit.

2) Để thực hiện công việc, người ta nhúng vào dung dịch axit sunfuric đặc tấm nhôm và một điện cực không bị ăn mòn, rồi áp đặt một hiệu điện thế đủ để duy trì mật độ dòng là 1A.dm^{-2}. Độ dày của lớp nhôm oxit thu được là bao nhiêu sau 10' điện phân ?

3) Ta đọc trong sách: "Với mật độ dòng điện là 150 A.m^{-2}, lớp oxit đạt tới 10μm trong 30' ". Kết quả này có phù hợp với nghiên cứu lí thuyết trên không ? Nếu không thì có thể giải thích như thế nào ?

Số liệu : Khối lượng riêng của nhôm (III) *oxit là* 3,16g.cm^{-3}.

8 Làm sạch đồng bằng anôt tan được

Đồng thu được từ quặng chứa nhiều tạp chất : sắt, chì, antimon, bạc, niken, vàng, ... theo các tỉ lệ thay đổi tùy theo nguồn gốc của quặng. Để hiểu nguyên lí của sự *điện tinh luyện*, ta xét anôt là một tấm đồng chứa các tạp chất niken và bạc, và catôt là một tấm đồng nguyên chất. Thùng điện phân chứa dung dịch đồng (II) sunfat 0,6 mol.l^{-1} và axit sunfuric 2,0 mol.l^{-1}.

1.a) Những phản ứng điện hóa nào có thể xảy ra ở các điện cực ?

b) Vẽ một cách gần đúng các đường cong *I = f(V)* đối với các phản ứng điện hóa của a).

2) Mô tả các hiện tượng quan sát được khi tăng $(V_A - V_C)$ từ 0 V. Điện thế tối thiểu phải áp đặt là bao nhiêu để quan sát được sự điện phân ? Nồng độ ion đồng (II) trong dung dịch biến thiên như thế nào ?
3) Các nguyên tố niken và bạc thay đổi như thế nào trong quá trình điện phân ? Chỉ ra rằng, nếu hiệu điện thế áp đặt thấp hơn một giá trị nào đó, ta có thể thực hiện được sự làm sạch đồng. Đồng đã làm sạch được thu hồi ở đâu ?
4) Với mật độ dòng điện là $210A.m^{-2}$, quá thế anôt và catôt theo thứ tự là 0,05V và - 0,10V khi độ sụt thế ở các cực bình điện phân là 0,10V. Biết hiệu suất Faraday là 0,95, xác định năng lượng cần thiết để tinh luyện 1kg đồng.

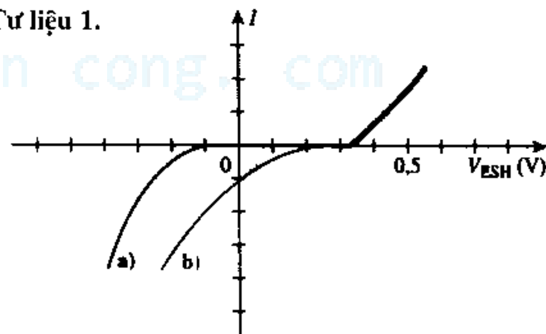
9 Điều chế ion đicromat $Cr_2O_7^{2-}$

Các ion đicromat có thể được điều chế bằng cách điện phân dung dịch crom (III) sunfat và axit sunfuric ở giữa các điện cực không ăn mòn.
1) Chỉ ra chiều di chuyển của các phần tử mang điện tích khác nhau trong dung dịch.
2) Ion đicromat thu được ở điện cực nào trong quá trình điện phân ? Viết phương trình của phản ứng điện hóa tương ứng. Có phải đó là phản ứng duy nhất có thể dự tính ở điện cực này ?
3) Dùng các kết quả của các câu hỏi trước, chỉ ra rằng việc sử dụng các dung dịch đặc và khuấy dung dịch điện phân là nhất thiết để đạt hiệu suất tốt đối với ion đicromat.
4) Các phản ứng điện hóa nào có thể xảy ra ở điện cực kia ? Trong thực tế, ta thấy có sự thoát khí : chỉ ra phản ứng tương ứng.
5) Giải thích toàn bộ các quá trình bằng cách trình bày định tính các đường cong *I(V)* của các cặp khác nhau được sử dụng.
Số liệu : $E^o(Cr^{3+}/Cr)$ = - 0,74V.

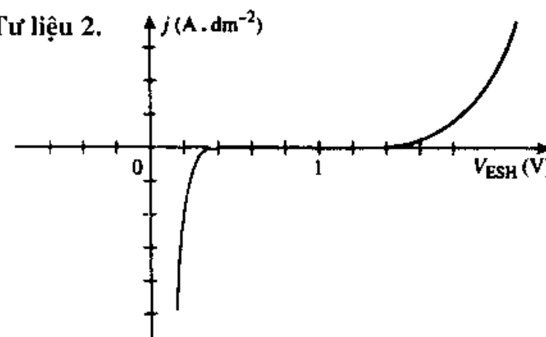
10 Các điều kiện sản xuất đồng bằng điện phân

Dung dịch đồng sunfat $CuSO_4$ và axit sunfuric, thu được do sự ngâm chiết quặng, sau khi làm sạch, được điện phân với anôt chì và catôt đồng.
1) *Tư liệu* 1 trình bày đường cong dòng - thế thu được với điện cực đồng là điện cực làm việc, dung dịch mol axit sunfuric là chất điện li (đường **a**) và đường cong thu được với cùng điện cực và dung dịch mol đồng sunfat (đường **b**). Chỉ ra các phản ứng điện hóa được sử dụng.
2) *Tư liệu* 2 trình bày đường cong dòng - thế thu được trong quá trình điện phân dung dịch đồng sunfat 1 $mol.l^{-1}$ và axit sunfuric (pH = 0) với catôt đồng và anôt chì thụ động hóa. Bình luận vắn tắt hình vẽ này và dùng nó để dự kiến các kết quả điện phân.
3) Xác định giá trị lí thuyết của $(V_A - V_C)_{I=0}$. Với mật độ dòng điện là $130A.m^{-2}$, quá thế anôt và catôt lần lượt là 0,60V và - 0,05V trong khi sự sụt thế do điện trở các cực của bình điện phân là 0,90V. Biết rằng hiệu suất Faraday là gần bằng 0,85, xác định năng lượng cần thiết để kết tủa 1kg đồng.

Tư liệu 1.



Tư liệu 2.



Vận dụng các kiến thức đã học

11 * Giản đồ E - pH của nhôm

Ta chỉ xét các phần tử Al^{3+} ; AlO_2^- ; $Al_2O_3.3H_2O$ (hiđragilit) và Al kim loại.
1) Viết biểu thức của độ tan biểu kiến s_{Al} của nhôm (III), **trong dung dịch bão hòa oxit nhôm hiđrat,** được xác định như là tổng số các nồng độ của tất cả các phần tử tan theo hàm của nồng độ của ion H_3O^+. Vẽ đường cong $\log(s_{Al}/c^0) = f(pH)$.
2) Cho một dung dịch axit (pH = 1) của ion Al^{3+} nồng độ $C_t = 1\mu\ mol.l^{-1}$. Ta tăng pH của dung dịch

này bằng cách thêm dung dịch xút đặc (bỏ qua sự pha loãng). Trong khoảng nào của pH ta sẽ thấy được sự có mặt của $Al_2O_3.3H_2O$?

3) Viết phương trình của nửa phản ứng oxi hóa nhôm theo hàm của pH dung dịch và cho các biểu thức tương ứng của thế cân bằng.

4) Sử dụng các kết quả trước, lập giản đồ thế - pH của nhôm đối với các phần tử tan có nồng độ $1 \mu mol.l^{-1}$ (tỉ lệ xích = 1cm cho 0,2V và 1 cm cho 1 đơn vị pH).

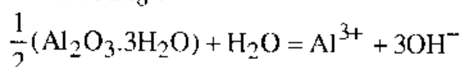
5) Thừa nhận là hiđragilit tạo thành một màng bảo vệ không thấm và bám chắc, xác minh rằng nhôm, về mặt nhiệt động, chỉ có thể bị tấn công (khi không có tác nhân tạo phức) bởi các dung dịch nước có đủ độ axit hoặc kiềm. Viết phương trình của các phản ứng tương ứng. Xác định trên giản đồ các vùng thụ động, vùng miễn trừ và vùng ăn mòn.

Số liệu ở 25^oC : • Al^{3+}/Al : $E^0 = 1,67V$.

Tích số ion của nước : $pKe = 14,0$.

• *Các tích số tan* :

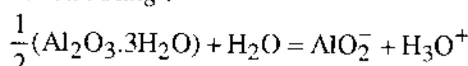
Với cân bằng :



$$\frac{1}{2}(Al_2O_3.3H_2O) + H_2O = Al^{3+} + 3OH^-$$

$$K_{s1} = \frac{[Al^{3+}].[OH^-]^3}{c^{o4}} \text{ và } pK_{s1} = 36,3.$$

Với cân bằng :



$$\frac{1}{2}(Al_2O_3.3H_2O) + H_2O = AlO_2^- + H_3O^+$$

$$K_{s2} = \frac{[AlO_2^-].[H_3O^+]}{c^{o2}} \text{ và } pK_{s2} = 14,6.$$

(*Theo Chimie Centre*, 1989.)

12 * Anot hóa nhôm

Anot hóa nhôm là một thao tác dựa vào quá trình điện phân để thay lớp nhôm oxit bao phủ nhôm một cách tự nhiên bằng lớp nhôm oxit dày gấp khoảng 300 lần (do đó chống lại sự mài mòn tốt hơn), dễ nhuộm màu (rất có lợi cho xây dựng, trang trí, v.v...)

1) Nguyên lí anot hóa

Cho nước đã có tính dẫn điện bằng cách thêm một muối trơ vào một thùng điện phân, sau đó đặt hai điện cực không bị ăn mòn và nối các cực vào một nguồn điện một chiều. Ta thấy có sự thoát khí ở mỗi điện cực.

a) Những sản phẩm nào thu được do sự điện phân ở anot và ở catot ?

b) Bây giờ, nếu ta thay anot không bị ăn mòn bằng một anot nhôm, ta không còn thấy sự thoát khí ở anot, mà là sự hình thành một lớp nhôm oxit khan ($Al_2O_3\gamma$). Sau khi đóng mạch điện, cường độ dòng điện giảm nhanh và triệt tiêu sau khoảnh khắc. Có thể giải thích một cách đơn giản hiện tượng này như thế nào ?

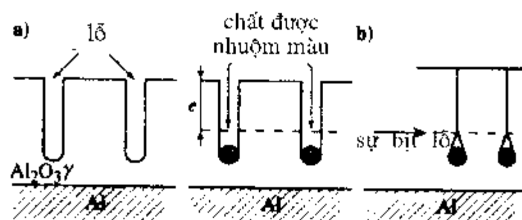
c) Việc anot hóa thường được tiến hành nhiều hơn cả trong môi trường axit sunfuric. Khi đó xuất hiện các hiện tượng đối kháng nào ? Ta có thể đạt được những kết quả nào tùy theo các điều kiện điện phân ?

2) Cấu trúc của lớp nhôm oxit: nhuộm màu và sự bồi

Lớp nhôm oxit Al_2O_3 thu được trong môi trường axit sunfuric có cấu trúc xốp *(xem tư liệu* **a** *dưới đây).*

Sự tồn tại của các lỗ là có lợi vì nó cho phép nhuộm màu lớp nhôm oxit vốn tự nhiên trong suốt và không màu do quá mỏng (10 đến $20 \mu m$).

Để làm việc này, chỉ cần làm lắng đọng các chất màu vào đáy các lỗ rồi bít kín miệng lỗ để đảm bảo sự ổn định tốt của cả hệ (*xem tư liệu* **b** *dưới đây*).



Trình bày bằng sơ đồ lớp nhôm oxit được tạo thành do sự anot hóa **(a)** *và nguyên lí của sự nhuộm màu* **(b)**.

a) Biết rằng có khoảng 8.10^{14} lỗ. m^{-2} và các lỗ có thể được coi một cách thô sơ như các xilanh có đường kính 12nm, tính độ xốp P của phần ngoài bề dày e của lớp nhôm oxit sau khi anot hóa (P = thể tích mà các lỗ chiếm / thể tích toàn bộ của lớp).

b) Cách xử lí nào, đơn giản và ít tốn kém có thể nghĩ ra để thực hiện việc bít các lỗ ?

Một xử lí như vậy có đòi hỏi nhiều thời gian và có cho phép thu được sự bít từng phần hay toàn bộ các lỗ?

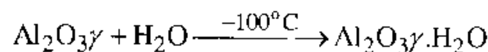
• *Các khối lượng riêng* ($kg.m^{-3}$) :

nhôm oxit khan ($Al_2O_3\gamma$) : $3,7.10^3$;

bomit ($Al_2O_3\gamma.H_2O$) : $3,01.10^3$;

• *Các tính chất khác của nhôm oxit* ;

Sự hiđrat hóa theo :



$$Al_2O_3\gamma + H_2O \xrightarrow{-100^oC} Al_2O_3\gamma.H_2O$$

Trong các điều kiện này, tốc độ chuyển hóa theo bề dày là $5.10^{-7} m.min^{-1}$.

(*Theo Chimie Centre*, 1989.)

13 Phản ứng của magie

1) Một lá magie đã tẩy gỉ được nhúng vào nước đã loại không khí. Chỉ ra rằng hệ có thể là trung tâm của một phản ứng. Tính hằng số cân bằng bằng cách tính đến các phần tử chính trong các điều kiện này.

2.a) Trong thực tế, không một phản ứng nào có thể nhận thấy.

b) Lặp lại thao tác bằng cách thay nước bằng dung dịch axit sunfuric 0,1 $mol.l^{-1}$: ta quan sát thấy sự thoát khí yếu.

c) Ta cho lá magie chạm với lá sắt và thấy sự thoát khí mạnh trên lá sắt.

Giải thích loạt các quan sát này bằng cách biểu diễn các đường cong dòng - thế của các hệ khác nhau. Chỉ rõ sự chuyển động của các phần tử mang điện tích trong thí nghiệm (c).

3) Từ đó suy ra sự ứng dụng của magie vào việc đấu tranh chống ăn mòn.

14 * Giản đồ E - pH đơn giản hóa của niken

Giản đồ E - pH của niken sẽ được vẽ với C_t = 1,0μmol.l^{-1}, khi xét các phần tử sau :

- chất rắn : niken Ni ; các oxit NiO_2, Ni_3O_4 ; hiđroxit $Ni(OH)_2$;
- các ion tan : Ni^{2+} ; $HNiO_2^-$.

A. Vẽ giản đồ

1.a) Xác định khoảng pH tồn tại hiđroxit $Ni(OH)_2$.

b) Xác định thế điện cực niken nhúng trong dung dịch ion Ni^{2+} 1,0 μ mol.l^{-1}.

c) Tính thế tiêu chuẩn của cặp $Ni(OH)_2$ / Ni. Cho phương trình của đường thẳng phân cách các miền của $Ni(OH)_2$ và Ni.

d) Tính thế tiêu chuẩn của cặp $HNiO_2^-$/Ni. Cho phương trình của đường thẳng phân cách các miền của $HNiO_2^-$ và Ni.

2) Sử dụng các kết quả trước, vẽ giản đồ E - pH của niken :

- Ta sẽ hạn chế :

- ở miền pH > - 1 và pH < 15 (1cm trên đơn vị pH) ;
- ở miền E > - 0,9V và E < + 1,9V (1cm trên 0,1V).

- Không nhất thiết phải tính các thế tiêu chuẩn của tất cả các cặp có thể gặp, nhưng ta sẽ làm rõ :

a) tất cả các nửa phương trình oxi hóa - khử và các độ dốc của các đường thẳng tương ứng ;

b) các toạ độ (pH, E) của tất cả các điểm "ba". Ta sẽ chỉ giữ các phần bền và sẽ chỉ ra phần tử trội trong từng miền.

3) Đưa lên giản đồ các đường thẳng tương ứng với các cặp oxi hóa - khử của nước.

B - Sử dụng giản đồ

1.a) Ta cho niken vào một dung dịch axit (pH = 1). Điều gì xảy ra ?

b) Ta cho niken vào một dung dịch bazơ (pH = 13). Điều gì xảy ra ?

c) Theo Pourbaix và Zoubov, niken là một kim loại "hơi quý". Nghĩ gì về ý kiến này ?

2) Người ta đã quan sát một điện cực niken được giữ ở thế $E(V)$ và nhúng trong một dung dịch có pH đã cho :

a) Nó bị ăn mòn nếu :

E = + 0,2V và pH = 3 ;

E = + 0,4V và pH = 6.

b) Nó không bị ăn mòn nếu :

E = - 0,6V và pH = 6 ;

E = - 0,2V và pH = 10 ;

E = + 0,4V và pH = 12 ;

E = + 1,0V và pH = 8.

Giải thích các kết quả này. Xác định trên giản đồ các vùng thụ động, vùng miễn trừ và vùng ăn mòn.

Số liệu và nhận xét ở 25°C :

- *Các thao tác được tiến hành dưới áp suất 1,0 bar.*
- *Thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa – khử :*

Ni^{2+} / Ni : E^o = - 0,25V; NiO_2 / Ni^{2+} : E^0 = +1,59V

Ni_3O_4 / Ni^{2+} : E^0 = + 1,98V.

- $Ni(OH)_2$ *rắn có thể tự hòa tan theo :*

$Ni(OH)_2 = Ni^{2+} + 2OH^-$ *với* pK_{s1} = 15,8 ;

$Ni(OH)_2 = HNiO_2^- + H^+$, *với* pK_{s2} = 18,2 .

(Theo E.N.S.I. Chimie, 1989.)

15 *Sử dụng hiđrazin

1) Cho các công thức Lewis của các phân tử amoniac (NH_3) và hiđrazin (N_2H_4). Mức oxi hóa của nitơ là bao nhiêu trong các phân tử này ? Từ đó rút ra các tính chất oxi hóa - khử của hai chất này.

2) Hiđrazin là một đibazơ lỏng hòa tan được trong nước.

a) Chỉ ra các vùng trội của các phân tử khác nhau theo hàm của pH.

b) Viết các phản ứng oxi hóa thành nitơ trong các vùng trội khác nhau. Từ đó suy ra trong từng vùng, biểu thức của thế tiêu chuẩn biểu kiến E* tương ứng,

theo hàm của pH (các giá trị của E^* được lập với $p(N_2) = 1$bar và nồng độ của chất trội trong mỗi vùng pH bằng 1 mol.l^{-1}).

c) Dựa vào các kết quả trước, vẽ giản đồ $E^* = f(pH)$ của hiđrazin và xác định các chất chính trong mỗi vùng của giản đồ. Thêm vào đường thẳng $E^* = f(pH)$ tương ứng với thế biểu kiến của sự oxi hóa nước.

3) Trong nước của hệ thống nồi hơi, một trong những nguyên nhân chính của sự ăn mòn các ống dẫn và bể chứa bằng thép là sự có mặt của oxi hòa tan trong nước. Một trong các phương thức được dùng là cho thêm một ít hiđrazin vào nước nồi hơi trước khi đóng lại.

a) Giải thích hiệu lực của phương pháp này và biện minh cho nó.

b) Độ tan của oxi trong nước theo định luật Henry : $P(O_2) = k.x(O_2)$, trong đó $P(O_2)$ là áp suất riêng của oxi, $x(O_2)$ là phần mol của nó và k là một hằng số bằng $4{,}34.10^4$ bar ở 298K. Xác định khối lượng hòa tan trong 100 lít nước ở 25^oC và để ở nhiệt độ này trong không khí với áp suất khí quyển.

c) Suy ra thể tích hiđrazin lỏng tối thiểu cần thiết để xử lí có hiệu quả 100l nước trước khi đưa vào nồi hơi.

Số liệu ở 298K :

• *Các khối lượng riêng ở 298K :*

$H_2O(l)$: $\rho = 1{,}00 g.cm^{-3}$; $N_2H_4(l)$: $\rho = 1{,}01 g.cm^{-3}$.

• *Các tính chất axit – bazơ của hiđrazin trong môi trường nước :*

$N_2H_6^{2+} / N_2H_5^+$: $pK_{a2} = 0{,}3$;

$N_2H_5^+ / N_2H_4$; $pK_{a1} = 7{,}9$.

• *Các thế tiêu chuẩn :* $N_2 / N_2H_5^+$: $E^0 = -0{,}20V$ *(ngoại suy ở* pH = 0)

(Theo E.S.E.M. Orléans, 1993.)

16 ** Điều chế flo

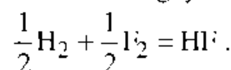
Flo được sản xuất bằng cách điện phân hiđro florua khan cộng với kali florua (thành phần của chất điện li lỏng này gần với 2HF.KF). Nhiệt độ nằm giữa 80^oC đến 100^oC. Anot cacbon và catot thép chuyên dụng.

1) Viết các nửa phương trình oxi hóa - khử ở anot và catot, sau đó viết phản ứng tổng cộng của sự phân giải HF. Biểu diễn entanpi tự do $\Delta_{pu}G$ của phản ứng phân giải một mol HF theo các hóa thế của các phần tử tham gia vào quá trình.

2) Khí thoát ra ở mỗi ngăn của máy điện phân ngoài các khí được tạo thành khi điện phân (flo hay hiđro tùy ngăn) còn chứa hơi HF cân bằng với chất điện li.

a) Viết điều kiện cân bằng lỏng - hơi đối với HF.

b) Từ đó suy ra biểu thức $\Delta_{pu}G$ theo hàm của nhiệt độ T ; các áp suất riêng p_{H_2}, p_{F_2}, p_{HF} của các khí có mặt, cũng như của $\Delta_{tt}G^o(HF)$, entanpi tự do chuẩn của sự tạo thành HF thể khí từ các nguyên tố theo :



$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2 = HF.$$

3) Biết rằng

$$\Delta_{tt}G^o(HF) = -270{,}90 - 6{,}49.10^{-3}.(T - 300)$$

tính bằng kJ.mol^{-1} với $300 < T < 600$K, và áp suất của hơi HF ở cân bằng với chất điện li là $p_{HF} = 4{,}4.10^3$ Pa ở 85^oC, tính thế phân hủy nhiệt động ở nhiệt độ này của HF, kí hiệu là E_{385}(HF). Ta thừa nhận là trong mỗi ngăn, các khí thoát ra dưới áp suất chung p bằng $1{,}013.10^5$ Pa.

4) Vì sao phải cho thêm kali florua vào chất điện li ?

5) Giải thích vì sao việc điều chế flo bằng điện phân dung dịch *nước* của kali florua lại không thể được.

Số liệu : ở dung dịch nước

$E^0(F_2(k)/F^-) = +2{,}87V$.

(Theo Polytechnique M', 1989.)

17 * Điều chế mangan kim loại

Điều chế mangan kim loại bằng điện phân dung dịch mangan (II) sunfat axit hóa bởi amoni sunfat pH gần bằng 5.

1.a) Những phản ứng điện hóa nào có thể xảy ra ở các điện cực ?

b) Chỉ về mặt nhiệt động thì những phản ứng nào là dễ nhất ? Phải áp đặt điện thế tối thiểu là bao nhiêu để quan sát được sự điện phân tương ứng ?

2) Dựa vào các quá thế, giải thích khả năng thu được mangan ở catot. Xác định giá trị lí thuyết của $(V_A - V_C)_{I=0}$ đối với phản ứng này.

3) Với mật độ dòng điện 500A.m^{-2}, quá thế anot và catot theo thứ tự là 0,90V và - 0,20V, trong khi độ sụt thế do điện trở ở các cực của bình điện phân là 1,25V. Xác định điện thế vận hành của bình điện phân.

4.a) Sự điện phân xảy ra với cường độ 35,0kA. Nhà máy làm việc 24h trên 24h. Khối lượng tối đa kim loại thu được mỗi ngày là bao nhiêu ?

b) Trên thực tế, khối lượng kim loại thu được chỉ là 530kg. Giải thích nhận xét này và xác định hiệu suất Faraday của sự điện phân. Trình bày dạng đường cong I(V) tương ứng.

c) Xác định năng lượng cần để kết tủa 1kg mangan.

18 * Ăcqui cađimi - niken

Người ta đề xuất việc nghiên cứu về mặt nhiệt động học sự vận hành của một ăcqui niken - cađimi được coi như một pin điện hóa thuận nghịch.

1) Xét một dung dịch 10mmol.l^{-1} ion Cd^{2+}.

a) Tính pH kết tủa hiđroxit $Cd(OH)_2$ từ dung dịch này.

b) Biểu diễn thế E_1, theo hàm của pH của cặp Cd(II)/Cd(0).

c) Trên một giản đồ, biểu diễn các biến thiên $E_1 = f(pH)$ (tỉ lệ xích 1cm trên 1 đơn vị pH và 10cm trên von).

2) Xét một dung dịch 10mmol.l^{-1} ion Ni^{2+}.

a) Tính pH kết tủa hiđroxit $Ni(OH)_2$ từ dung dịch này.

b) Biểu diễn theo hàm của pH, thế E_2 tương ứng với các cặp Ni_2O_3 / Ni^{2+} hay $Ni_2O_3 / Ni(OH)_2$.

c) Trên giản đồ trước, biểu diễn các biến thiên $E_2 = f(pH)$.

Một ắc quy niken - cađimi gồm một điện cực cađimi (điện cực **1**). Dung dịch kali hiđroxit đặc và một điện cực kim loại trơ, phủ kết tủa Ni_2O_3 (điện cực **2**).

3.a) Điện cực nào là điện cực dương của ăcquy ? Viết các phản ứng của các điện cực và phản ứng toàn phần xảy ra khi ăcquy hoạt động ?

b) Chỉ ra rằng sức điện động không phụ thuộc vào nồng độ chất điện li và tính giá trị của nó ở 25^oC.

c) Trên cùng giản đồ dòng - thế, đặt các đường cong tương ứng với hai điện cực. So sánh điện thế vận hành và sức điện động. Bình luận.

4.a) Làm thế nào để nạp lại một ăcquy như thế ? Những phản ứng nào xảy ra ? Dùng các đường cong I(V) so sánh sức điện động và hiệu số điện thế cần thiết để thu được cường độ I.

b) Biết rằng ắcquy được đóng kín, có tồn tại một giới hạn điện thế khi nạp lại không ? Vì sao ?

Số liệu :

• *Thế tiêu chuẩn của các cặp oxi hóa – khử* E^0 (V) :
Ni^{2+} / Ni : - 0,25 ; Ni_2O_3 / Ni^{2+} : + 1,74 ; Cd^{2+} / Cd : - 0,40 ; O_2 / H_2O : + 1,23.

• *Các tích số tan :* $Cd(OH)_2$: $K_{s1} = 10^{-14}$; $Ni(OH)_2$: $K_{s2} = 10^{-16}$.

(Theo Chimie Nord, 1989.)

19 * Tiếp cận thực nghiệm sự ăn mòn sắt

Yêu cầu là làm sơ đồ các thao tác được chỉ ra và trả lời ngắn gọn và chính xác các câu hỏi.

Dùng dung dịch **A** là một dung dịch có 3% (khối lượng) natri clorua NaCl thêm một ít kali hexaxianoferat (III) $K_3Fe(CN)_6$ và vài giọt dung dịch phenolphtalein.

1) Trong cốc chứa dung dịch **A** cho thêm hai que : que sắt **1** và que đồng **2** được nối vào một von kế có điện trở trong lớn. Ta nhận thấy :

• có tồn tại một hiệu thế vào khoảng 210mV ; que **2** là cực dương của pin ;

• xuất hiện các bọt nhỏ và màu hồng ở vùng xung quanh que **2** ; xuất hiện màu xanh ở vùng xung quanh que **1**.

Từ các sự kiện này suy ra các phương trình - cân bằng của các phản ứng xảy ra trên các que kim loại. Que nào sẽ có thể biến mất ? Do sự oxi hóa hay do sự khử? Sự ăn mòn sẽ nhanh hơn nếu hai que được nối hay tách rời ? Nếu dung dịch chứa hay không chứa natri clorua ?

2) Có hai cốc tách biệt **1** và **2**, cả hai đều chứa dung dịch **A**. Ta nối các dung dịch bằng một cầu muối (giấy lọc tẩm dung dịch natri clorua chẳng hạn).

Nhúng một que sắt vào mỗi cốc : hai que được nối vào một von kế có điện trở trong lớn. Trong bình **1**, ta cho sục oxi O_2 ; ta nhận thấy lúc ấy xuất hiện một thế hiệu (khoảng 1540mV), cực dương là que nhúng vào cốc **1**. Nếu ta ngừng sục khí oxi, thế hiệu giảm và triệt tiêu khá nhanh.

Viết các phương trình - cân bằng của các phản ứng xảy ra trên từng que trong các cốc **1** và **2** ; những màu nào có thể xuất hiện trong các cốc **1** và **2** ? Phát biểu mệnh đề, có vẻ như nghịch lí, mô tả hiện tượng xảy ra trên mỗi que.

3.a) Ta nhúng một tấm sắt vào dung dịch dẫn điện **A**. Cho sục vào dung dịch, ở vùng xung quanh đầu mút của tấm sắt, một luồng oxi O_2. Sự hiện màu (hoặc những sự hiện màu) nào có thể quan sát được ? Phần nào của tấm sắt sẽ bị oxi hóa ?

b) Trên một tấm sắt đã đánh thật nhẵn, ta nhỏ một giọt lớn (đường kính 2cm) dung dịch.

Ta thấy, sau vài phút, có sự hiện màu. Mô tả giọt dung dịch và sự hiện màu.

4) Một tấm sắt (thí dụ vỏ tàu thủy) có một phần chìm trong nước biển.

Sự ăn mòn kim loại sẽ xảy ra ở chỗ nào của vỏ tàu ?

Một số bộ phận kim loại bằng đồng thau (mà ta coi là đồng) được gắn trên vỏ tàu.

Các miếng kim loại này có thể có ảnh hưởng gì đối với sự ăn mòn vỏ tàu ? Điều gì sẽ xảy ra nếu người ta hàn các khối kẽm lên vỏ tàu ?

(Theo E.N.I.T.R.T.S. Strasbourg, 1989.)

CHỮA CÁC BÀI TẬP

1.1. 1. a) $V(0,2 \text{ mol}) = n.M/\rho = 18,3$ ml : hệ dị thể (hai pha)

b) $V(6,72 \text{ g}) = m/\rho = 8,3$ ml : hệ đồng thể.

2) $m(NaCl) = m.M/V = 37,44$ g trong 100 ml nước :

a) ở $25°C$: hệ dị thể ;

b) ở $100°C$: hệ đồng thể.

1.2. • Bằng lập luận trên thể tích mol $= 22,4l = V_{mol}$:

• $m(\text{không khí}) = x_{O_2}.M(O_2) + x_{N_2}.M(N_2) = \rho.V_{mol} = 28,89$g

$x_{O_2} + x_{N_2} = 1$ từ đó $x_{H_2} = 0,776$ và $x_{N_2} = 0,224$

• $w_{O_2} = \dfrac{m(O_2)}{m(O_2)+m(N_2)} = \dfrac{x_{O_2}.M_{O_2}}{m(\text{kh.khí})}$;

$w_{N_2} = 1 - w_{O_2}$

tức là $w_{O_2} = 0,248$ và $w_{N_2} = 0,752$

1.3. 1) $S°(318K) = S°(298K) + \displaystyle\int_{298}^{318} C_p^o \frac{dT}{T}$

$S°(318K) = 127,0 + 81,6.\ln\dfrac{338}{298}$

$= 132,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

2) $S°(373K) =$

$S°(298K) + \displaystyle\int_{298}^{T_s} C_{Pl}^o \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_s H^o}{T_s} + \int_{T_s}^{373} C_{Ph}^o \frac{dT}{T}$

$S°(373K) = 127,0 + 81,6.\ln\dfrac{338}{298}$

$+ \dfrac{38,0 + 10^3}{338} + 45,2\ln\dfrac{373}{338}$

$S°(373K) = 254,2 J.K^{-1}.mol^{-1}$

1.4. 1) $n_1 = n(CH_3OH) = 4$ mol ;

$n_2 = n(\text{nước}) = 6$ mol

$x_1 = x(CH_3OH) = 0,4$ từ đó

$V = n_1.V_{m1} + n_2.V_{m2}$; $V = 260,1$ ml.

2) $V^* = n_1.V_{m1}^* + n_2.V_{m2}^* = n_1\dfrac{M_1}{\rho_1} + n_2\dfrac{M_2}{\rho_2}$

$V^* = 270,0$ml; $\Delta V = -9,9$ml .

1.5.1) Hai khí được giả định là lí tưởng ban đầu ở cùng một nhiệt độ, và ở nguyên như thế.

2) $\mu_i = \mu_i^o + R.T\ln\dfrac{p_i}{p^o}$

Trước khi trộn $p(N_2) = 2,5$bar; $p(Ar) = 3,0$bar.

Sau khi trộn, thể tích dành cho mỗi khí đã tăng gấp đôi : $p(N_2) = 1,25$ bar ; $p(Ar) = 1,5$ bar.

3) $\Delta_{hh} H = 0$, vì các khí được giả định là lí tưởng và T không đổi (với một khí lí tưởng, H chỉ phụ thuộc vào T).

$\Delta_{hh}G = (\sum n_i.\mu_i)_{sau} - (\sum n_i.\mu_i)_{trước}$

$\Delta_{hh}G = R.T.\left[n(N_2).\ln\dfrac{(p(N_2))_{sau}}{(p(N_2))_{trước}} + n(Ar).\ln\dfrac{(p(Ar))_{sau}}{(p(Ar))_{trước}}\right]$

tức là $\Delta_{hh}G = -R.T(n(N_2) + n(Ar)).\ln 2$

$\Delta_{hh}G = -18,9$ kJ

$\Delta_{hh}S = -\left(\dfrac{\partial \Delta_{hh}G}{\partial T}\right)_p = -R.(n(N_2) + n(Ar)).\ln 2$

$\Delta_{hh}S = 63,4 J.K^{-1}$.

1.6. 1) $(\partial\mu_i/\partial T)_{p,n_i} = -S_{mi}$

2) $\mu^o(T') = \mu^o(T_0) + \int_{T_0}^{T'} S_m^o(T).dT$

$S_m^o(T) = S_m^o(298K) + \int_{298}^{T} C_P^o \dfrac{dT''}{T''}$

$S_m^o(T) = 161 + 111\ln\dfrac{T}{298} = -471,4 + 111\ln T$

$\Delta\mu = \mu^o(T) - \mu^o(298K)$

$= 471,4[T]_{298}^{T'} - 111[T\ln T - T]_{298}^{T}$

3) Với $T = 323$ K $\Delta\mu = -4,14 kJ.mol^{-1}$

1.7.1) $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n_i} = V_{mi}$

2) $\Delta\mu = \mu(298,p) - \mu^o(298) =$

$= \int_{p_0}^{p} V_m.dp = V_m.(p - p^o)$

3) $\Delta\mu = \dfrac{M}{P}.(p - p_o) = \dfrac{84,0.10^{-6}}{0,655} \times 49.10^5$

$\approx 0,628 kJ.mol^{-1}$ là nhỏ.

1.8. 1) $d\mu = V_m.dp - S_m.dT$

2) Với $S(\beta) \rightleftarrows S(\alpha)$;

$\dfrac{d(\mu_\alpha^o - \mu_\beta^o)}{dT} = -[S_\alpha^o - S_\beta^o]$.

từ đó : $d(\mu_\alpha^o - \mu_\beta^o) = -\Delta S_{\beta\to\alpha}^o.dT$.

Nếu $dT < 0$, $d(\mu_\alpha^o - \mu_\beta^o) < 0$ ở $95,5°C$,

$\mu_\alpha^o = \mu_\beta^o$ như vậy ở $\theta < 95,5°C$,

$\mu_\alpha^o - \mu_\beta^o < 0$, S_α là dạng bền.

3) $d(\mu_\beta^o - \mu_\alpha^o) =$

$= (V_\beta - V_\alpha)dp - (S_\beta - S_\alpha)dT$.

Ở cân bằng mới, $\mu_\beta = \mu_\alpha$ từ đó

$\Delta T = \dfrac{V_\beta - V_\alpha}{S_\beta - S_\alpha}.\Delta p$ tức là : $\Delta T = 0,1K$ (V tính bằng m^3 và p tính bằng Pa).

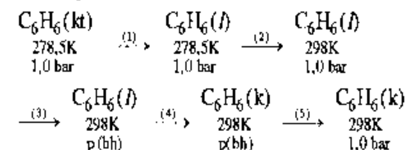
1.9. 1.a) $dH = dU + d(p.V) = \delta Q + V.dp$

$= T.dS + V.dp$.

b) Với một khí lí tưởng, $dH = C_p.dT$ từ đó :

$$dS = C_p.\frac{dT}{T} - \frac{V}{T}.dp$$

2) Việc tính được thực hiện từ các giai đoạn thuận nghịch sau :



$S°(C_6H_6.l.298K) = S°(C_6H_6.kt.278,5K)$

$+ \dfrac{\Delta_{nc}H^o(B)}{T_{nc}} + \displaystyle\int_{278,5}^{298} C_{pl}(B)\frac{dT}{T} + 0$

$+ \dfrac{\Delta_h H(B,p_{bh})}{298} - \displaystyle\int_{0,127}^{1,0} R\frac{dp}{p}$

$S°(C_6H_6.l.298K) = 128,74 + \dfrac{9865}{278,5}$

$+ 133,8\ln\dfrac{298}{278,5} + \dfrac{33,86.10^3}{298} - 8,314\ln\dfrac{1,0}{0,127}$

$S°(C_6H_6.l.298K) = 269,7 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

1.10. 1) $\mu(B) = \mu^o(B)$; $\mu(T) = \mu^o(T)$; $x_\beta = 0,6$; $x_T = 0,4$.

$\mu(B) = \mu^o(B) + R.T\ln x_\beta$ và

$\mu(T) = \mu^o(T) + R.T\ln x_T$.

2) $\Delta_{hh}G = R.T.(n_B.\ln x_B + n_T.\ln x_T)$

$\Delta_{hh}G = 298 \times 8,314 \times (3\times\ln 0,6 + 2\times\ln 0,4)$

$= -8,34$kJ.

$\Delta_{hh}S = -(\partial\Delta_{hh}G/\partial T) = R.(n_B.\ln x_B + n_T.\ln x_T)$

$\Delta_{hh}S = 28,0 J.K^{-1}$.

$\Delta_{hh}H = \Delta_{hh}G + T\Delta_{hh}S = 0$

$\Delta_{hh}S > 0$, vì hệ là cô lập và sự chuyển hóa là không thuận nghịch.

$\Delta_{hh}H = 0$, vì trong một dung dịch lí tưởng, $H_m = H_m^*$.

1.11. 1) $V_0 = 58,01.n_a + 14,61.n_e = 1000ml$.

$0,96 = \dfrac{46.n_a}{46.n_2 + 18.n_e}$ từ đó $n_a = 16,788$ mol và $n_e = 1,788mol$.

$$0,56 = \frac{46.n_a}{46.n_2 + 18.n_e + V.\mu_{nước}}$$

từ đó V = 574,6 ml.

2) Thể tích V' rượu Vodka thu được là :

$$V' = n_a.V'_{m.a} + \left(n_e + \frac{V.\mu_{nước}}{M_{nước}}\right).V'_{m.e}$$

$$V' = 16,788 \times 56,58 + \left(1,788 + \frac{574,6 \times 1}{18}\right) \times 17,11 = 1526,6ml.$$

ΔV = - 47,9 ml : sự co ngót trong quá trình hỗn hợp.

1.12.1) $H_2O(h): \mu(T,p) = \mu_h^o(T) + R.T\ln\dfrac{p}{p_o}$

$H_2O(l): \mu(T,p) = \mu_l^o(T) + \int_{p_o}^{p} V_m dp$.

2) a) $\int_{p_o}^{p} V_m dp$ không đáng kể, trong khi mà $\ln\dfrac{p^*}{p^o} = \dfrac{\mu_l^o(T) - \mu_h^o(T)}{R.T}$ tức là $p^* = 3,15.10^{-2}$ bar hay là 23,6 mmHg.

b) $\mu_l^o(T) + V_m(p^* - p^o) = \mu_h^o + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^o}$.

$$\mu_l^o(T) - \mu_h^o(T) = R.T\ln\frac{p^*}{p^o} - V_m.p^o\left(\frac{p^*}{p^o} - 1\right)$$

Bằng cách giải đồ thị của :

$$-8570 = 8,314 \times 298\ \ln\frac{p^*}{p^o} - 18.10^{-6} \times 10^5\left(\frac{p^*}{p^o} - 1\right)$$

dẫn đến $p^* = 3,14.10^{-2}$ bar hay là 23,5 mmHg.

Ảnh hưởng của áp suất đối với hóa thế của chất lỏng là nhỏ.

1.13. 1.a) $\mu_l^o(T) = \mu_k^o(T) + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^o}$ từ đó : $p^* = e^{\frac{\Delta\mu_o}{R.T}} = 0,30bar$.

b) $\mu_l^o(T) + V_m.(p^* - p^o) = \mu_k^o(T) + R.T\ln\dfrac{p^*}{p^o}$, từ đó $p^* = 0,30bar$.

2.a) $\mu^o(Br_2,l) = H_m^o(Br_2,l) - T.S_m^o(Br_2,l)$

$\mu^o(Br_2,k) = H_m^o(Br_2,k) - T.S_m^o(Br_2,k)$

tức là $\Delta Y_m^o(k \to l) = Y_m^o(Br_2,l) - Y_m^o(Br_2,k)$ với $Y = \mu.H$ hay S.

Ở 298K, $\Delta\mu^o(298)(k \to l)$

$= \Delta H_m^o(k \to l) - 298.\Delta S_m^o(k \to l)$

Ở $T_s, \Delta\mu^o(T_s)(k \to l)$

$= \Delta H_m^o(k \to l) - T_s.\Delta S_m^0(k \to l)$

Ở $T_s, \Delta\mu^o(T)(k \to l) = 0$ từ đó :

$$T_s = \frac{\Delta\mu^o(298)(k \to l)}{\Delta S_m^0(k \to l)} + 298$$

tức là $T_s = 330,1K$ từ đó $\theta_s = 57,1^oC$

b) $\left(\dfrac{\partial\mu_i^o}{\partial T}\right) = -S_{m.i}^o$ từ đó

$$\mu_i^o(T) = \mu_i^o(T_0) - \int_{T_0}^{T} S_{m.i}^o dT'$$

$$S_{m.i}^o(T) = S_{m.i}^o(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p \frac{dT'}{T'}$$

Với $Br_2(l), S^o_{m.Br_2(l)}(T) = -255,6 + 71,6\ln T$.

$\mu^o_{Br_2(l)}(T) = \mu^o_{Br_2(l)}(T_0) + 327,2.T$
$-71,6.T.\ln T + 24052$

Với $Br_2(k), S^o_{mBr_2(k)}(T_0) = 30,0 + 37,8\ln T$.

$\mu^o_{Br_2(k)}(T) = \mu^o_{Br_2(k)}(T_0) + 7,8.T$
$-37,8.T.\ln T + 61850$

Ở $T = T_s$, $\Delta\mu^o(T_s)(k \to l) = 0$ từ đó :

$-319,4.T_s + 33,8.T_s.\ln T_s + 40784 = 0$

từ đó, bằng giải đồ thị : $T_s = 330,7K$

tức là : $\theta_s = 57,7^oC$

1.14.1) $d\mu = V_m.dp - S_m.dT$.

2) $\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$

3.a) $\mu_\alpha(p + dp, T + dT) = \mu_\beta(p + dp, T + dT)$, từ đó : $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$

b) $V_\alpha.dp - S_\alpha.dT = V_\beta.dp - S_\beta.dT$;

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}$$

4.a) $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\Delta_h H^o(T)}{T_h(V_h - V_l)}$

b) $V_k - V_l = V_k$; $V_k = \dfrac{R.T_h}{p}$,

từ đó : $\dfrac{dp}{p} = \dfrac{\Delta_h H^o(T)}{R.T_h^2}.dT_h$

Tức là :

$$\ln(p^*/p^o) = 7192,7\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_h}\right) - 6,254\ln\frac{T_h}{373}$$

c) Với $p^* = 0,75bar$: $T_h = 365K$; $\theta_h = 92^oC$

1.15. 1) $\mu(A)_e = \mu(A)_b$ ở cân bằng.

2) $\mu(A)_e = \mu^o_{c\infty}(A)_e(T) + R.T\ln C(A)_e$

$\mu(A)_b = \mu^o_{c\infty}(A)_b(T) + R.T\ln C(A)_b$

3) $R.T\ln C(A)_b / C(A)_e$

$= \mu^o_{c,\infty}(A)_e(T) - \mu^o_{c,\infty}(A)_b(T)$

từ đó : $C(A)_b / C(A)_e = e^{(\Delta\mu^o/R.T)} = k$

4. a) k = 0,696.

b) $\mu^o_{c,\infty}(A)_e(T) - \mu^o_{c,\infty}(A)_b(T)$

$= -R.T\ln k = 898J.mol^{-1}$

1.16. 1) 2) và 3) *xem* giáo trình §4.22 và §4.2.3.

4) $X_{mol} = \dfrac{X}{\sum n_i} = \dfrac{\sum n_i.X_{mi}}{\sum n_i} = \sum z_i.X_{m.i}$

5) $X_{mol} = z_1.X_{m,1} + z_2.X_{m,2}$

$= z_1.X_{m,1} + (1 - z_1).X_{m,2}$

tức là : $X_{mol} = X_{m2} + z_1.(X_{m1} - X_{m2})$ và $\dfrac{dX_{mol}}{dz_1} = (X_{m1} - X_{m2})$

Phương trình của tiếp tuyến ở M_0 với tọa độ Z_1 là :

$Y(z_1) = (X_{m,1}(M_0) - X_{m,2}(M_0))z_1 + X_{m,2}(M_0)$

$X_{m,1}(M_0) = Y(z_1 = 1)$ và $X_{m,2}(M_0) = Y(z_1 = 0)$

6.a) $V = \dfrac{m}{\rho}$, $V_{mol} = \dfrac{V}{n}$;

$z(HNO_3) = \dfrac{n(HNO_3)}{n}$

$n = n(nước) + n(HNO_3)$;

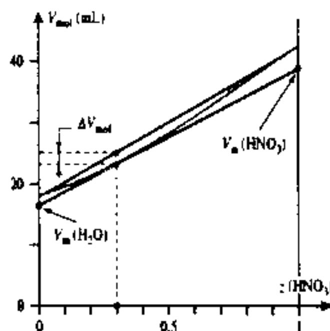
$n(HNO_3) = \dfrac{m(HNO_3)}{M(HNO_3)}$; $n(nước) = \dfrac{m - m(HNO_3)}{M(H_2O)}$

từ đó có bảng sau :

V_{mol} ml	18,0	19,13	19,62	20,28	21,17	22,48
$z(HNO_3)$	0	0,089	0,123	0,163	0,212	0,274
V_{mol} mL	24,65	28,69	31,45	36,36	38,83	41,72
$z(HNO_3)$	0,367	0,525	0,628	0,804	0,894	1,00

b) Bằng cách vẽ đồ thị $V_{mol} = f(z(HNO_3))$ rồi đường tiếp tuyến với $z(HNO_3) = 0,30$, ta đọc thấy : $V_m(H_2O)_{z=0,30} = 16,5mL$,

$V_m(HNO_3)_{z=0,3} = 38mL$

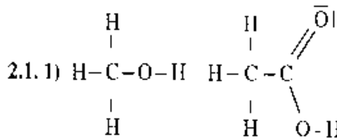


c) Về mặt đồ thị : $\Delta V_{mol} = -2,3mL$

Theo tính toán :

$\Delta V_{mol} = z(HNO_3).(V_m(HNO_3) - V_m^*(HNO_3))$
$+ z(H_2O).(V_m(H_2O) - V_m^*(H_2O))$

tức là : $\Delta V_{mol} = 0,3 \times (38 - 41,7) + 0,7 \times (16,5 - 18) \approx -2,2$ ml

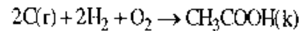
2.1. 1)




2) $C(r) + 2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3-OH(k)$

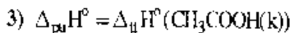
$\Delta_{tt}H^o(CH_3OH(k)) = \Delta_{th}H^o(C) + 2.D_{H-H} + 1/2D_{O=O} - 3.D_{C-H} - D_{C-O} - D_{O-H}$

$= -226kJ.mol^{-1}$

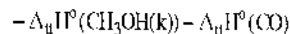


$2C(r) + 2H_2 + O_2 \rightarrow CH_3COOH(k)$

$\Delta_{tt}H^o(CH_3COOH(k)) = 2.\Delta_{th}H^o(C) + 2.D_{H-H} + D_{O=O} - 3.D_{C-H} - D_{C-C} - D_{C=O} - D_{C-O} - D_{O-H} = -348kJ.mol^{-1}$

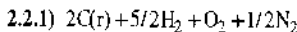


3) $\Delta_{pu}H^o = \Delta_{tt}H^o(CH_3COOH(k))$

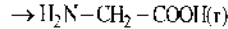


$-\Delta_{tt}H^o(CH_3OH(k)) - \Delta_{tt}H^o(CO)$

$\Delta_{pu}H^o = -12kJ.mol^{-1}$



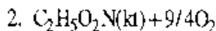
2.2.1) $2C(r) + 5/2H_2 + O_2 + 1/2N_2$



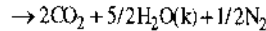
$\rightarrow H_2N-CH_2-COOH(r)$

$\Delta_{tt}H^o(glyxin(kt)) = 2.\Delta_{th}H^o(C) + 5/2.D_{H-H} + D_{O=O} + 1/2.D_{N\equiv N} - 2.D_{N-H} - D_{C-N} - D_{C-C} - 2.D_{C-H} - D_{C=O} - D_{C-O} - D_{O-H} - \Delta_{th}H^o(glyxin(kt))$

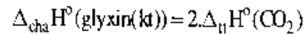
từ đó : $D_{C=O} = 743kJ.mol^{-1}$



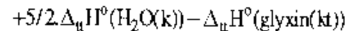
2. $C_2H_5O_2N(kt) + 9/4O_2$



$\rightarrow 2CO_2 + 5/2H_2O(k) + 1/2N_2$



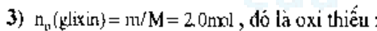
$\Delta_{cha}H^o(glyxin(kt)) = 2.\Delta_{tt}H^o(CO_2)$



$+5/2.\Delta_{tt}H^o(H_2O(k)) - \Delta_{tt}H^o(glyxin(kt))$

$\Delta_{tt}H^o(H_2O(k)) = D_{H-H} + 1/2.D_{O=O} - 2.D_{O-H} = -241kJ.mol^{-1}$

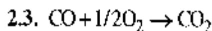
từ đó : $\Delta_{cha}H^o(glyxin(kt)) = -886kJ.mol^{-1}$



3) $n_o(glixin) = m/M = 2,0mol$, đó là oxi thiếu :

$\xi_{tt} = \dfrac{2x4}{4,5} = 1,78mol$ và

$\Delta H^o = \xi_{cha}H^o = -1575kJ.$



2.3. $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$

Trong mọi trường hợp :

$\Delta_{tt}H^o(298K) + \int_{298}^{T_t} C_p^o(T)dT = 0$ (hệ sau cháy)

$\Delta_{tt}H^o(298K) = -282,98kJ.mol^{-1}$

a) $C^o_{P_{sau\,cháy}} = C_p^o(CO_2) = 44,22 + 8,79.10^{-3}.T$.

Từ đó :

$\dfrac{8,79.10^{-3}}{2}\left(T_t^2 - 298^2\right) + 44,22(T_t - 298) - 282,98.10^3 = 0$ và $T_t = 4.600K$

b) $C^o_{P_{sau\,cháy}} = C_p^o(CO_2) + 1/2.C_p^o(O_2) = 59,2 + 10,88.10^{-3}.T$, từ đó :

$\dfrac{10,88.10^{-3}}{2}.\left(T_t^2 - 298^2\right) + 59,2.(T_t - 298) - 282,98.10^3 = 0$ và $T_t = 3776K$

c) $C^o_{P_{sau\,cháy}} = C_p^o(CO_2) + 2.C_p^o(N_2) = 101,38 + 16,33.10^{-3}.T$

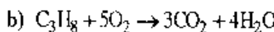
từ đó :

$\dfrac{16,33.10^{-3}}{2}.\left(T_t^2 - 298^2\right) + 101,38.(T_t - 298) - 282,98.10^3 = 0$ và : $T_t = 2566K$

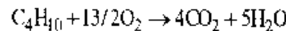
2.4. 1.a) $\overline{M}$ là khối lượng mol trung bình của hỗn hợp và M_0 là khối lượng của thể tích V_{mol} không khí. $\overline{M} = d.M_0$, tức là :

$\overline{M} = \rho.d.V_{mol} = \rho.d.\dfrac{R.T}{p} = 52g.mol^{-1}$

$\overline{M} = x_p.M_p + (1 - x_p).M_b$ từ đó $x_p = 0,43$; $x_b = 0,57$.

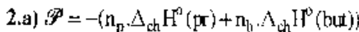


b) $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$



$C_4H_{10} + 13/2O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$

$V(O_2) = (5 \times 0,43 + 6,5 \times 0,57).V = 5,855.V$



2.a) $\mathscr{P} = -(n_p.\Delta_{ch}H^o(pr) + n_b.\Delta_{ch}H^o(but))$

Trong $1m^3.n_p = x_p.\dfrac{p.V}{R.T} = 17,36mol$ và $n_b = 23,0mol$; $\mathscr{P} = 95960kJ.m^{-3}$

b) Ta xét 1mol của hỗn hợp :

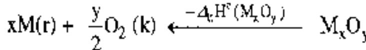
$\Delta_{ch}H^o = -2378kJ.mol^{-1}$

Sau sự cháy : 3,57mol CO_2 ; 4,57mol H_2O và 23,4mol N_2 ;

$C^o_{P_{sau\,sự\,cháy}} = 3,57.C_p^o(CO_2) + 4,57.C_p^o(H_2O) + 23,4.C_p^o(N_2) = 966,2 + 0,167.T$

$0,9.\Delta_{ch}H^o + \int_{298}^{T} C_p^o(T)dT = 0$ (sau sự cháy) từ đó: $T_t = 2120K$

2.5. 1)





$E_{tt} = -\Delta_{tt}H^o(M_xO_y) + x.\Delta_{th}H^o(M) + \dfrac{y}{2}.D_{O=O} + x.E_i + y.E_{ae}$

2) Với Na_2O : x = 2; y = 1; $E_{tt} = 2574kJ.mol^{-1}$.

Với MgO : x = 1 ; y = 1 ; $E_{tt} = 3896kJ.mol^{-1}$.

Với Al_2O_3 : x = 2 ; y = 3 ; $E_{tt} = 15491kJ.mol^{-1}$.

2.6.1) Ở $T^o = 298K$: $\Delta_{tt}H^o = \sum_i v_i.\Delta_{tt}H_i^o = -90,7kJ.mol^{-1}$.

$\Delta_{pu}S^o = \sum_i v_i.S_i^o = -221,1J.K^{-1}mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}G^o = \Delta_{pu}H^o - T^0.\Delta_{pu}S^0 = -24,8kJmol$.

2) $\Delta_{pu}G^o(650K) = \Delta_{pu}H^o(298K) - 650.\Delta_{pu}S^0(298K)$

$\Delta_{pu}G^o(650K) = 53,0kJmol^{-1}$.

3) $\Delta_{pu}H^o(T) = \Delta_{pu}H^o(298) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p^o(T)dT'$

$\Delta_{pu}C_p^o(T) = -75,8 + 0,125.T(J.K^{-1}.mol^{-1})$

từ đó : $\Delta_{pu}H^o(T) = -73,66 - 75,8.10^{-3}.T + 6,25.10^{-5}.T^2$

$\Delta_{pu}H^o(650K) = -96,5kJ.mol^{-1}$

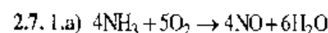
$\Delta_{pu}S^o(T) = \Delta_{pu}S^o(298) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p^o\dfrac{dT}{T} = 173,5 - 75,8\ln T + 0,125.T$

$\Delta_{pu}S^o(650K) = -236,2J.K^{-1}.mol^{-1}$

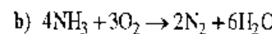
$\Delta_{pu}G^o(650K) = \Delta_{pu}H^o(650K) - 650\Delta_{pu}S^o(650K)$

$\Delta_{pu}G^o(650K) = 57,0kJ.mol^{-1}$

Các giá trị tìm được ở các câu hỏi 2 và 3 đối với $\Delta_{pu}G^o(650K)$ là rất gần nhau. (Cách nhau 7%).



2.7. 1.a) $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$



b) $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$

2) $\Delta_{pu}H_a^o = \sum_i v_i.\Delta_{tt}H_i^o = -908kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S_a^o = \sum_i v_i.S_i^o = 181J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{tt}H_b^o = -1268J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S_b^o = 131J.K^{-1}.mol^{-1}$.

3) $\Delta_{pu}G_a^o = -908 - 0,181.T$;

$\Delta_{pu}G_b^o = -1268 - 0,131.T$.

Ở 1073K, $\Delta_{pu}G_a^o = -1102kJ.mol^{-1}$ và $\Delta_{pu}G_b^o = -1409kJ.mol^{-1}$.

b là phản ứng thuận lợi về mặt nhiệt động.

2.8. 1) $\Delta_{pu}H_i^o = \dfrac{T_b.\Delta_{pu}G_i^o(T_a) - T_a.\Delta_{pu}G_i^o(T_b)}{(T_b - T_a)}$

$\Delta_{pu}S_i^o = \dfrac{\Delta_{pu}G_i^o(T_a) - \Delta_{pu}G_i^o(T_b)}{(T_b - T_a)}$

với $T_a = 300K$ và $T_b = 800K$

từ đó : $\Delta_{pu}H_1^o = -342kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}H_2^o = -314kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S_1^o = -140 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S_2^o = -180 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G_1^o = -342 + 0,140.T (kJ.mol^{-1})$;

$\Delta_{pu}G_2^o = -314 + 0,180.T (kJ.mol^{-1})$.

2) $CuO + Cu \rightleftarrows Cu_2O$ (3) : $(3) = \frac{(1)-(2)}{2}$

từ đó : $\Delta_{pu}G_3^o = \frac{\Delta_{pu}G_1^o - \Delta_{pu}G_2^o}{2}$

$= -14 - 0,020.T (kJ.mol^{-1})$

3) (4) = 2 × (2) - (1) từ đó :

$\Delta_{pu}G_4^o = 2.\Delta_{pu}G_2^o - \Delta_{pu}G_1^o$

tức là : $\Delta_{pu}G_4^o = -286 + 0,220.T (kJ.mol^{-1})$.

2.9.1) *Xem* giáo trình § 4.3.2. hệ thức (11.26)

2) $\frac{d(\Delta_{pu}G^o/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{pu}H^o}{T^2}$ ở p không đổi,

từ đó, bằng tích phân :

$$\Delta_{pu}G^o(T_1) = T_1.\left(\frac{\Delta_{pu}G^o(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1}\Delta_{pu}H^o\frac{dT}{T^2}\right) \quad (11.27)$$

$\Delta_{pu}G^o(400K) =$

$= 400 \times \left[\frac{120,2}{298} + 172,5 \times \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{298}\right)\right]$

$\Delta_{pu}G^o(400K) = 102,3 kJ.mol^{-1}$

Ta xác minh kết quả bằng cách dùng hệ thức :

$\Delta_{pu}G^o(400K) = \Delta_{pu}H^o(400) - 400.\Delta_{pu}S^o(400K)$

và lấy $\Delta_{pu}H^o(400K) = \Delta_{pu}H^o(298K)$ và

$\Delta_{pu}S(400K) = \Delta_{pu}S^o(298K)$

$= \frac{\Delta_{pu}H^o(298K) - \Delta_{pu}G^o(298K)}{298}$

2.10.1) $\left(\frac{\partial(\Delta_{pu}G^o(T)/T}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{pu}H^o}{T^2}$;

từ đó $\Delta_{pu}H^o = -T^2\left(\frac{\partial(\Delta_{pu}G^o(T)/T}{\partial T}\right)_p$

$\Delta_{pu}S = -\left(\frac{\partial(\Delta_{pu}G^o)}{\partial T}\right)_p$. $\Delta_{pu}C_p = \left(\frac{\partial(\Delta_{pu}H^o)}{\partial T}\right)_p$;

từ đó $\Delta_{pu}H^o(T) = -495000 - 7,8.T - 0,01.T^2$

$\Delta_{pu}S^o(T) = -40,8 - 7,8 \ln T - 0,02.T$,

$\Delta_{pu}C_p^o(T) = -7,8 - 0,02.T$

2) $\Delta_{pu}H^o(1500K) = -529,2 kJ.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}S^o(1500K) = -127,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}C_p^o(1500K) = -37,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}G^o(1500K) = -337,5 kJ.mol^{-1}$.

2.11.1) $\Delta_{pu}H^o(298K) = \sum_i \nu_i.\Delta_{tt}H_i^o$

$= 179 kJ.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}S^o(298K) = \sum_i \nu_i.S_i^o = 164 J.K^{-1}.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}G^o(298K) = \Delta_{pu}H^o(298K) - 298.\Delta_{pu}S^o(298K)$

$= 130 kJ.mol^{-1}$

2) $\Delta_{pu}C_p^o = -17 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}H^o(T) = \Delta_{pu}H^o(298K) + \int_{298}^{T}\Delta_{pu}C_p^o(T')dT'$

$= 184 - 0,017.T (kJ.mol^{-1})$.

$\Delta_{pu}S^o(T) = \Delta_{pu}S^o(298K) + \int_{298}^{T}\Delta_{pu}C_p(T')\frac{dT'}{T'}$

$= 261 - 17 \ln T (J.K^{-1}mol^{-1})$

$\Delta_{pu}G^o(T) = \Delta_{pu}H^o(T) - T.\Delta_{pu}S^o(T)$

$= 184 - 0,278.T + 0,017.T.\ln T (kJ.mol^{-1})$

3) $\Delta_{pu}G^o(T) = 0$, với $T = T_i = 1165K$

2.12. 1) H_2 là một đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nó (*xem* giáo trình § 5.2).

2) $\Delta H^o = \Delta_{tt}H^o(k) - \Delta_{tt}H^o(l) = 37 kJ.mol^{-1}$;

$\Delta G^o = \Delta_{tt}G^o(k) - \Delta_{tt}G^o(l) = 3 kJ.mol^{-1}$

3) $\mu_k(th) = \mu_k^o(th) + R.T\ln\frac{p^*(th)}{p^o}$;

$\mu_l(th) = \mu_l^o(th)$

Ở cân bằng : $\mu_l(th) = \mu_l(th)$;

từ đó $p^*(th) = p^o.\exp(\mu_l^o - \mu_k^o)/R.T$)

$= p^o.\exp(-\Delta_h G^o/R.T)$

$p^*(th) = 0,30 bar$

4) $S_l^o(th) = S_l^o(th) + \Delta_h S^o(th)$

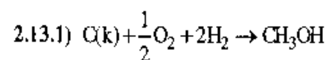
$= S_l^o(th) + \frac{\Delta_h H^o - \Delta_h G^o}{T}$

$S_k^o(th) = 294 J.K^{-1}.mol^{-1}$

5) $\Delta_{pu}H^o = -265 kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}G^o = -169 kJ.mol^{-1}$, từ đó :

$\Delta_{pu}S^o = \frac{\Delta_{pu}H^o - \Delta_{pu}G^o}{T} = -322 J.K^{-1}.mol^{-1}$



2.13.1) $C(k) + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

Dựa vào các hệ thức (11.15), (11.20) và (11.25), có :

$\Delta_{tt}H_l^o(MeOH; 64,7^oC) = -238,31 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{tt}S_l^o(MeOH; 64,7^oC) = -242,2 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{tt}G_l^o(MeOH; 64,7^oC) = -156,52 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{tt}H_k^o(MeOH; 64,7^oC) = -202,43 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{tt}S_k^o(MeOH; 64,7^oC) = -136,1 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{tt}G_k^o(MeOH; 64,7^oC) = -156,48 kJ.mol^{-1}$

Với phản ứng : $MeOH(l) \rightleftharpoons MeOH(k)$

$\Delta_{pu}G^o(64,7C^o) = \Delta_{tt}G_k^o(MeOH; 64,7^oC)$

$- \Delta_{tt}G_l^o(MeOH; 64,7C^o)$

tức là : $\Delta_{pu}G^o(64,7^oC) = 0$; $\theta = 64,7^oC$ là nhiệt độ sôi của metanol.

2) Dựa vào các hệ thức (11.20) và (11.28), có :

- với chất lỏng :

$\Delta S_l^o(T) = -246 + 0,68 \ln T (J.K^{-1}.mol^{-1})$

$\Delta_{tt}G_l^o(T) = -238,47.10^3 + 246,8.T$

$-0,68.T.\ln T (J.mol^{-1})$

- với chất khí :

$\Delta S_k^o(T) = 78,9 - 36,92 \ln T (J.K^{-1}.mol^{-1})$

$\Delta_{tt}G_k^o(T) = -189,9.10^3 - 115,8.T$

$+36,92 T.\ln T (J.mol^{-1})$

3) Có $MeOH(l) \rightleftharpoons MeOH(k)$

- Ở cân bằng : $\mu(k) - \mu(l) = 0$

Từ đó : $\mu(k) - \mu(l) = \mu_k^o - \mu_l^o + R.T\ln\frac{p^*}{p^o} = 0$

hoặc : $\mu_k^o - \mu_l^o = \Delta_{tt}G_k^o - \Delta_{tt}G_l^o$

tức là : $\ln\left(\frac{p^*}{p^o}\right) = \frac{\Delta_{tt}G_l^o - \Delta_{tt}G_k^o}{R.T}$

Tức là : $\ln\left(\frac{p^*}{p^o}\right) = -\frac{5842}{T} - 4,52 \ln T + 43,61$

- Với $\theta = 64,7^oC$, tức là T = 337,7K, $p^* = p^o$

- Khi p* = 0,050 bar, T ≈ 275,4K, tức là $\theta = 2,4^oC$

2.14.1)

$\Delta_{pu}G^o = \Delta_{pu}H^o - T.\Delta_{pu}S^o = 3,08 kJ.mol^{-1}$.

2) $p(E)(1-\xi).p^o; p(Z) = \xi.p^o$

$G = \sum_i n_i.\mu_i = (1-\xi).\mu(E) + \xi.\mu(Z)$

$G = (1-\xi).\mu^o(E) + (1-\xi).R.T\ln(1-\xi)$

$+\xi.\mu^o(Z) + \xi.R.T.\ln\xi$.

Từ đó : $G = \mu^o(E) + \xi\Delta_{pu}G^o$

$+R.T.[(1-\xi)\ln(1-\xi) + \xi\ln\xi]$

3) $\Delta_{pu}G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_{pu}G^o + R.T\ln\frac{\xi}{1-\xi}$.

Khi $\Delta_{pu}G = 0, \frac{\xi_{cb}}{1-\xi_{cb}} = e^{-\frac{\Delta_{pu}G^o}{R.T}}$ từ đó :

$\xi_{cb} = 0,224 mol$.

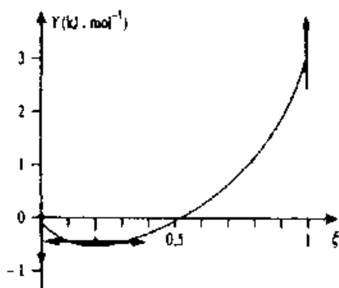
4) $Y = G - \mu^o(E) = \xi.\Delta_{pu}G^o$

$+R.T.[(1-\xi)\ln(1-\xi) + \xi\ln\xi]$.

. Với $\xi = 0$, Y = 0, với $\xi = 1$, $Y = \Delta_{pu}G^o$

. Khi $\xi \rightarrow 0, \Delta_{pu}G \rightarrow -\infty$

. Khi $\xi \rightarrow 1, \Delta_{pu}G \rightarrow +\infty$.



2.15. 1) Dựa vào các hệ thức **(II.31)**, **(II.29)** và **(II.30)**, có :

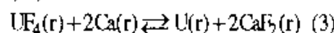
$\Delta_{pu}G_1^o = -108.10^3 - 37,4.T(J.mol^{-1})$

$\Delta_{pu}G_2^o = -132.10^3 + 243,1.T(J.mol^{-1})$

$\Delta_{pu}G_1^o$ bao giờ cũng là âm, không tồn tại T_i.

Với (2), $\Delta_{pu}G_2^o = 0$ với $T_{i_2} = 543K$.

2) a) $0^oC < \theta < 839^oC$



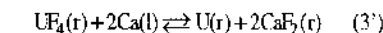
$UF_4(r) + 2Ca(r) \rightleftarrows U(r) + 2CaF_2(r)$ (3)

$\Delta_{pu}H_3^o = \sum_i V_i.\Delta_f H_i^o = -576kJ.mol^{-1}$

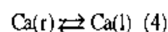
$\Delta_{pu}S_3^o = \sum_i V_i.S_i^o = -46,2J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G_3^o = -576.10^3 + 46,2.T(J.mol^{-1})$

b) $839^oC < \theta < 1132^oC$



$UF_4(r) + 2Ca(l) \rightleftarrows U(r) + 2CaF_2(r)$ (3')



$Ca(r) \rightleftarrows Ca(l)$ (4)

(3') = (3) -2. (4)

Từ đó :

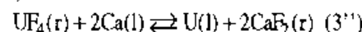
$\Delta_{pu}H_{3'}^o = \Delta_{pu}H_3^o - 2\Delta_{pu}H_4^o = -594kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S_{3'}^o = \Delta_{pu}S_3^o - 2\Delta_{pu}S_4^o = \Delta_{pu}S_3^o - 2.\dfrac{\Delta_{nc}H^o(Ca)}{T_{nc}(Ca)}$

$= -62,7J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G_{3'}^o = -594.10^3 + 62,7.T(J.mol^{-1})$

c) $1132^oC < \theta < 1300^oC$



$UF_4(r) + 2Ca(l) \rightleftarrows U(l) + 2CaF_2(r)$ (3'')

Cũng theo cách này, khi xét $U(r) \rightleftarrows U(l)$

$\Delta_{pu}G_{3''}^o = -582.10^3 + 54,1T\left(J.mol^{-1}\right)$

3) (1). là dễ ở mọi nhiệt độ, nhất là ở nhiệt độ cao; (2) là thuận lợi ở nhiệt độ thấp; (3) là thuận lợi ở nhiệt độ thấp.

3.1. 1) Ở 1500K, $\mathscr{A}^o = 337kJ.mol^{-1}$

$K^o = 5,64.10^{11}$

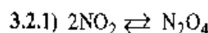
Ở 3000K, $\mathscr{A}^o = 119kJ.mol^{-1}$; $K^o = 116$.

Phản ứng thuận lợi ở nhiệt độ thấp, như vậy nó là phát nhiệt.

2) a) và b) Theo hệ thức **(III.15.a)** :

$\mathscr{A}(T) = \mathscr{A}^o(T) - R.T\ln Q.$

Với $Q = \dfrac{(nH_2O)^2}{(nH_2)^2(nO_2)}.\dfrac{n.p^o}{p}$ từ đó :



α) $\mathscr{A} = 324$ kJ. mol^{-1} tiến hóa $\xrightarrow{1}$

β) $\mathscr{A} = 228kJ.mol^{-1}$ tiến hóa $\xrightarrow{1}$

γ) $\mathscr{A} = -96kJ.mol^{-1}$ tiến hóa $\xleftarrow{2}$

3.2.1) $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$

$\quad 0 \qquad\qquad n_c$

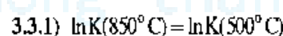
$2.n_c.\alpha \qquad n_0(1-\alpha) \qquad n_{tot} = n_0.(1+\alpha)$

$d = \dfrac{M(N_2O_4)}{\overline{M}_{kh.khí}.(1+\alpha)}$, từ đó

$\alpha = \dfrac{M(N_2O_4)}{\overline{M}_{khkhí}.d} - 1 \approx 0,284$

2) $K^o = \dfrac{p(N_2O_4).p^o}{p(NO_2)^2} = \dfrac{(1-\alpha).(1+\alpha)}{(2\alpha)^2}$

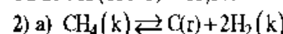
$= \dfrac{1-\alpha^2}{4.\alpha^2}.\dfrac{p^o}{p} = 2,85$



3.3.1) $\ln K(850^oC) = \ln K(500^oC)$

$-\dfrac{\Delta_{pu}H^o}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$

Từ đó : K (850°C) = 15,57.



2) a) $CH_4(k) \rightleftarrows C(r) + 2H_2(k)$

cb $\quad n_0.(1-\alpha) \qquad 2.n_0.\alpha \quad n_t = n_0.(1+\alpha)$

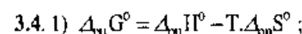
$K = \dfrac{p(H_2)^2}{p(CH_4).p^o} = \dfrac{4.\alpha^2.p}{(1-\alpha).(1+\alpha).p^o}$

$= \dfrac{4\alpha^2}{(1-\alpha)}.\dfrac{R.T}{V.p^o}$

từ đó : $\dfrac{4\alpha^2}{(1-\alpha)} = \dfrac{K.V.p^o}{R.T} = 8,34$ và $\alpha = 0,74$

b) $p = (1+\alpha).\dfrac{R.T}{V} = 3,25bar$

$d = \dfrac{\sum n_i(k).M_i(k)}{29\sum n_i(k)} = 0,14$



3.4. 1) $\Delta_{pu}G^o = \Delta_{pu}H^o - T.\Delta_{pu}S^o$;

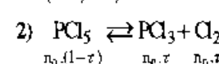
$K^o = e^{-\frac{\Delta_{pu}G^o}{R.T}}$

Ở 500K, $\Delta_{pu}G^o(500K) = 2,8kJ.mol^{-1}$

$K^o(500) = 0,510$

Ở 800K, $\Delta_{pu}G^o(800K) = -48,26kJ.mol^{-1}$;

$K^o(800) = 1,42.10^3$



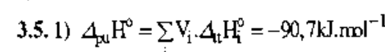
2) $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$

$n_0.(1-\tau) \quad n_0.\tau \quad n_0.\tau$

$K^o = \dfrac{\tau^2.(p/p^o)}{1-\tau^2}$ từ đó $\tau = \left(\dfrac{K^o}{p^o/p + K^o}\right)^{1/2}$

Ở 500K, dưới 1,0 bar, $\tau = 0,58$

3) Ở 500K, dưới 10,0 bar, $\tau' = 0,22$



3.5. 1) $\Delta_{pu}H^o = \sum_i V_i.\Delta_f H_i^o = -90,7kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G^o = \sum_i V_i.\Delta_f G_i^o = -24,6kJ.mol^{-1}$

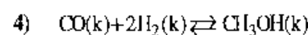
2) $\Delta_{pu}S^o = \dfrac{\Delta_{pu}H^o - \Delta_{pu}G^o}{T}$

$= -221,8J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S^o < 0$, vì $\Delta_{pu}V(k) < 0$.

3) $-R.T\ln K^o = \Delta_{pu}H^o - T.\Delta_{pu}S^o$; từ đó :

$T = \dfrac{\Delta_{pu}H^o}{\Delta_{pu}S^o - R\ln K^o} \approx 500K$



4) $CO(k) + 2H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(k)$

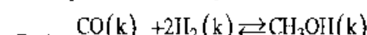
$n_0 \quad 3 \qquad 5 \qquad 0 \qquad n_t = 8$

$n_{cb} \quad 3-\xi \quad 5-2\xi \quad \xi \quad n_t = 8-2\xi$

$K^o = \dfrac{\xi.(8-2\xi)^2}{(3-\xi).(5-2\xi)^2}.\left(\dfrac{p^o}{p}\right)^2$

$p = p^o.\left(\dfrac{\xi.(8-2\xi)^2}{(3-\xi).(5-2\xi)^2.K^o}\right)^{1/2}$

Từ đó p = 358 bar, với $\xi = 2,4mol$



5) a) $CO(k) + 2H_2(k) \rightleftarrows CH_3OH(k)$

$n_{cb}(a-x) \quad 2-2.x \qquad x$

$n_t = (a+2-2.x)$

$K^o = \dfrac{x.(a+2-2x)^2.p^{o2}}{(a-x).(2-2x)^2.p^2}$

tức là : $K^o = \dfrac{x}{4.(a-x).(1-x)^2}.\left(\dfrac{p^o.V}{R.T}\right)^2$

Lấy vi phân logarit :

$\dfrac{dx}{x} - \dfrac{da}{(a-x)} + \dfrac{dx}{(a-x)} + \dfrac{2.dx}{(1-x)} = 0$

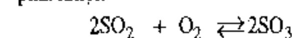
Từ đó : $\dfrac{dx}{da} = \dfrac{1}{(a-x)}.\dfrac{2}{\dfrac{1}{x} + \dfrac{1}{(a-x)} + \dfrac{2}{(1-x)}}$

Vì $x < \inf(1,a)$ $\dfrac{dx}{da} > 0$, x tăng với a.

b) x = 0,9 với $a = x + \dfrac{x}{K^o}\left(\dfrac{p^o.V}{2.(1-x).R.T}\right)$,

tức a = 41,6 mol.

3.6. 1) ρ tăng khi T giảm, phản ứng như vậy là phát nhiệt.



$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

2) $n_0 \quad 2 \qquad 1 \qquad 0$

$n_{cb}\ 2.(1-\rho) \quad 1-\rho \quad 2.\rho \quad n_t = 3-\rho$

$K^o = \dfrac{\rho^2.(3-\rho)}{(1-\rho)^3}.\dfrac{p^o}{p}$

Ở 550°C, $K_1^o = 176$; Ở 420°C, $K_2^o = 7,07.10^4$

$\Delta_{pu}H^o = \dfrac{R.T_1.T_2.\ln\left(K_2^o/K_1^o\right)}{(T_2 - T_1)} = -218,7kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S^o = \dfrac{\Delta_{pu}H^o}{T_1} + R\ln K_1^o = -222,7J.K^{-1}.mol^{-1}$

3.7. 1) a) $K^o = \left(\dfrac{p(H_2O)}{p(H_2)}\right)^3$ và

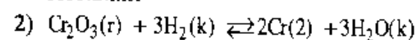
$\ln K^o(T) = -\dfrac{\Delta_{pu}H^o}{R.T} + C_{const}$

Vẽ $\ln K^o(T) = f(1/T)$;

có : $\Delta_{pu}H^o \approx 430 kJ.mol^{-1}$

b) $\Delta_f H^o(Cr_2O_3) = 3.\Delta_f H^o(H_2O) - \Delta_{pu}H^o$

$= -1155 kJ.mol^{-1}$



2) $Cr_2O_3(r) + 3H_2(k) \rightleftarrows 2Cr(2) + 3H_2O(k)$

n_o $5,0.10^{-4}$ $\quad 0,1 \quad 0 \quad 0$

n_{cb} $5,0.10^{-4} - \xi \quad 0,1 - 3\xi \quad 2\xi \quad 3\xi$

n_t (khí) = 0,1 mol

a) $\dfrac{3\xi}{0,1-3\xi} = K^{o1/3}$, từ đó :

$3\xi = 3,66.10^{-5}$ mol ; $p = \dfrac{n.R.T}{V} = 1,0$ bar

từ đó : $p(H_2O) = 3,66.10^{-4}$ bar

và $p(H_2) \approx 1,0$ bar

b) $n(Cr) = 2\xi = 2,44.10^{-5}$ mol .

3) $n(Cr)_{cb} = 1,0.10^{-3}$ mol, $n(H_2O)_{cb}$

$= 1,5.10^{-3}$ mol, $n(H_2)_{cb} = 9,85.10^{-2}$ mol.

Từ đó : $K^o = 3,56.10^{-6}$.

Dựa vào đồ thị của 1) a). T ≈ 1620K tức là $\theta \approx 1345^oC$.

3.8. 1) $\Delta_{pu}C_p = 33,1 - 19,4.10^{-3}T$.

$\Delta_{pu}H^o(T) = \Delta_{pu}H^o(298K) + \int_{298}^{T}\Delta_{pu}C_p dT'$

$\Delta_{pu}H^o(T) = 474,6.10^3 + 33,1.T$

$-9,7.10^{-3}T^2 (J.mol^{-1})$.

$\Delta_{pu}S^o(T) = \Delta_{pu}S^o(298K) + \int_{298}^{T}\Delta_{pu}C_p \dfrac{dT'}{T'}$

$\Delta_{pu}S^o(T) = -94,0 + 33,1\ln T$

$-19,4.10^{-3}T (J.K^{-1}.mol^{-1})$.

$\Delta_{pu}G^o = \Delta_{pu}H^o - T.\Delta_{pu}S^o$, tức là :

$\Delta_{pu}G^o(T) = 474,6.10^3 + 127,1.T$

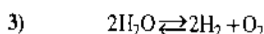
$-33,1.T.\ln T + 9,7.10^{-3}.T^2 (J.mol^{-1})$

và $\ln K(T) = -\dfrac{\Delta_{pu}G^o(T)}{R.T} = -\dfrac{57,08.10^3}{T}$

$= -15,29 + 4,0\ln T - 1,17.10^{-3}.T$.

2) Ở 2000K, $\Delta_{pu}G^o = 264,4 kJ.mol^{-1}$ và

$K^o = 1,24.10^{-7}$



3) $\quad 2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$

$2.(1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \alpha \quad n_t = 2 + \alpha$

$K^o = \dfrac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2.(2+\alpha)}.\dfrac{p}{p^o}$

Từ đó : $\alpha = \left(2K^o.\dfrac{p^o}{p}\right)^{1/3}$ tức là $\alpha \approx 6,3.10^{-3}$

3.9. 1) a) $\Delta_{pu}H^o = -80,64 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G^o = -40,03 kJ.mol^{-1}$

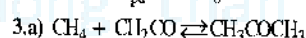
$\Delta_{pu}S^o = \dfrac{\Delta_{pu}H^o - \Delta_{pu}G^o}{T} = -136,3 J.K^{-1}.mol^{-1}$

b) $K^o = e^{-\frac{\Delta_{pu}G^o}{R.T}} = 1,04.10^7$.

$S^o_{pu} = \Delta_{pu}S^o - \sum \nu_i.S^o_{i\ chất\ ph.\ ứng}$

$= 297,2 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

2) $\dfrac{1}{T_1} = \dfrac{1}{T_o} - \dfrac{R}{\Delta_{pu}H^o}.\ln\dfrac{K^o_1}{K^o_0}$ từ đó $T_1 = 500K$



3.a) $CH_4 + CH_2CO \rightleftarrows CH_3COCH_3$

cb$(1-x) \quad (1-x) \quad x \quad n_t = 2 - x$

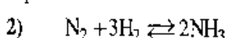
$K = \dfrac{x.(2-x)}{(1-x)^2}.\dfrac{p^o}{p}$ từ đó : x = 0,78

b) p ≈ 125 bar

3.10. 1) $\Delta_{pu}H^o = -92,2 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S^o = -198,7 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}G^o(400K) = -12,7 kJ.mol^{-1}$; $K^o = 45,6$



2) $\quad N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$n_o \quad n \quad 3.n \quad 0 \quad n_t = 4.n$

$n_{cb}\ n(1-\alpha)\ 3n(1-\alpha)\ 2n\alpha \quad n_t = 2n(2-\alpha)$

a) Trong lúc hỗn hợp, ngay trước khi phản ứng :

$p_t = \dfrac{4.n.R.T}{V'} = 2,0$ bar

$\dfrac{R.T}{V'} = \dfrac{0,5}{n}$ từ đó $\dfrac{p_i}{n_i} = \dfrac{0,5}{n}$

Vậy : $p(N_2)_{cb} = 0,5.(1-\alpha)$

$p(H_2)_{cb} = 1,5.(1-\alpha)$; $p(NH_3)_{cb} = \alpha$

$K^o = \dfrac{\alpha^2}{0,5\times(1,5)^3.(1-\alpha)^4}$ từ đó $\alpha = 0,715$.

b) Độ tiến triển $\xi = n.a$

hay $n = \dfrac{p_0(N_2).V}{R.T} = 3,0.10^{-2}$ mol

Từ đó : $\xi = 2,15.10^{-2}$ mol.

c) $p(N_2) = 0,143$ bar ; $p(H_2) = 0,428$ bar ;

$p(NH_3) = 0,715$ bar.

3) • $\Delta G = G_{cb} - G_d$

$G_d = \sum n_{i.0}.\mu_{i.0}$

$= n.\left[\mu^o{}_{N_2} + 3.\mu^o{}_{H_2} + 3.R.T\ln.3\right]$

$G_{cb} = \sum n_{i.cb}.\mu_{i.cb.}$

$= n.[(1-\alpha).\mu_{N_2} + 3(1-\alpha).\mu_{H_2} + 2.\alpha.\mu_{NH_3}]$

$= n.\mu N_{2cb} + 3n.\mu_{H_{2cb}} + n.\alpha.\Delta_{pu}G$

Hay $\Delta_{pu}G = 0$ từ đó

$G_{cb} = n.\mu_{N_{2cb}} + 3.n.\mu_{H_{2cb}}$

$G_{cb} = n.\left[\mu^o{}_{N_2} + R.T\ln\dfrac{(1-\alpha)}{2}\right.$

$\left. + 3.\mu^o{}_{H_2} + 3R.T\ln\dfrac{3.(1-\alpha)}{2}\right]$

Từ đó : $\Delta G = G_{cb} - G_d = 4.n.R.T.\ln\dfrac{(1-\alpha)}{2}$

$= -778 J$

• $\Delta H = \xi.\Delta_{pu}H^o = -1982 J$.

• $\Delta S = \dfrac{\Delta H - \Delta G}{T} = -3,0 J.K^{-1}$

3.11. 1) $\Delta_{pu}G^o = -\mathscr{A}^o = 87,0.10^3$

$-59,4.T.\log_{10}T - 31,6.T (J.mol^{-1})$

$\Delta_{pu}H^o = -T^2.\dfrac{\partial(\Delta_{pu}G^o/T)}{\partial T}$, từ đó :

$\Delta_{pu}H^o = 87,0.10^3 + 25,8.T (J.mol^{-1})$

$\Delta_{pu}S^o = -\dfrac{\partial(\Delta_{pu}G^o)}{\partial T}$

$= 59,4\log_{10}T + 57,4 (J.K^{-1}.mol^{-1})$

2) $\Delta_{pu}G^o(T) = 0$, với $T = T_i = 460K$.

3) $\mathscr{A}^o(473K) = 3100 J.mol^{-1}$;

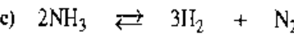
$K^o(473K) = 2,2$.

4.a) $\mathscr{A}(473K) = \mathscr{A}^o(473K) - 473.R.\ln Q$, với

$Q = \dfrac{n(N_2).n(H_2)^3}{n(NH_3)^2.n^2}.\left(\dfrac{p}{p^o}\right)^2$

α) Q = 64; $\mathscr{A} = -13,25 KJ.mol^{-1}$

β) $Q = 2,93.10^{-5}$; $\mathscr{A} = 44,15 kJ.mol^{-1}$.



b) Với α.$\mathscr{A} < 0 \xleftarrow{2}$; với β.$\mathscr{A} > 0 \xrightarrow{1}$

c) $\quad 2NH_3 \rightleftarrows 3H_2 + N_2$

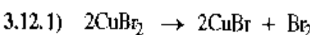
cb$(0,96 - 2\xi) \quad (0,03 + 3\xi) \quad (0,01 + \xi)$

$n_t = 1 + 2\xi$

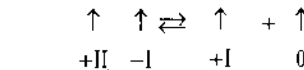
$K^o = \dfrac{(0,01+\xi)^4.27}{(0,96-2.\xi)^2.(1+2.\xi)^2}.100 = 2,2$

từ đó : $\xi = 0,147$ và $n(NH_3) = 0,666$ mol ;

$n(H_2) = 0,471$ mol ; $n(N_2) = 0,157$ mol .



3.12. 1) $\quad 2CuBr_2 \rightarrow 2CuBr + Br_2$



↑ ↑ ⇄ ↑ + ↑

+II −I +I 0

Nguyên tố đồng bị khử, nguyên tố brom bị oxi hóa.

2) $K^o = \dfrac{p(Br_2)}{p^o}$ và $\Delta_{pu}G^o_i = -R.T_i.\ln K^o_i$.

Ở 450K, $\Delta_{pu}G^o_1 = 18,72 kJ.mol^{-1}$.

Ở 550K, $\Delta_{pu}G^o_2 = 1,82 kJ.mol^{-1}$.

3) $\Delta_{pu}H^o = \dfrac{T_2.\Delta_{pu}G^o_1 - T_1.\Delta_{pu}G^o_2}{(T_2 - T_1)}$

$= 94,77 kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S^o = \dfrac{\Delta_{pu}G_1^o - \Delta_{pu}G_2^o}{(T_2 - T_1)} = 169 J.K^{-1}.mol^{-1}$

4) a) Ở cân bằng, $p(Br_2) = 6,71.10^{-1} bar$, từ đó :

$n(Br_2) = \dfrac{p(Br_2)_{cb}.V}{R.T} = 0,147 mol$

$n(CuBr) = 0,294 mol$; $n(CuBr_2) = 0,206 mol$.

b) Nếu tất cả $CuBr_2$ biến mất, $n(Br_2) = 0,250 mol$

và $V = \dfrac{n(Br_2).R.T}{p(Br_2)cb} = 17,0L$.

5) $\mathcal{A} = R.T.\ln\dfrac{K^o}{Q}$;

$Q = p(Br_2) = n(Br_2).\dfrac{R.T}{V} = 0,457 bar$;

$\mathcal{A} = 1,76 kJ.mol^{-1}$

$\mathcal{A} > 0, \xrightarrow{1}$ tiến triển tự nhiên duy nhất có thể được : vì hệ không chứa $CuBr_2$, hệ không tiến triển.

3.13. 1) $\Delta_{pu}H^o_{cha} + \int_{298}^{T} C_{p_{sau\ cháy}}.dT' = 0$

$\Delta_{pu}H^o_{cha} = -283,0 kJ.mol^{-1}$

$C_{p\ sau\ cháy} = C_p(CO_2) + 2.C_p(N_2)$, từ đó : $T_{tt} = 3267K$

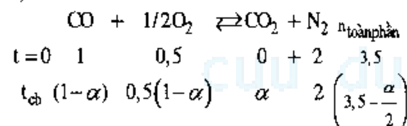
2) a) $K^o(T) = \exp(-\Delta_{pu}G^o(T)/R.T)$

$= \exp\left(+\dfrac{\Delta_{pu}S^o}{R} - \dfrac{\Delta_{pu}H^o}{R.T}\right)$

tức là : $\Delta S^o \approx -86,5 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta H^o \approx -283,0 kJ.mol^{-1}$;

b)



	CO	+ 1/2O_2	⇄ CO_2	+ N_2	$n_{toàn phần}$
t = 0	1	0,5	0	+ 2	3,5
t_{cb}	$(1-\alpha)$	$0,5(1-\alpha)$	α	2	$\left(3,5 - \dfrac{\alpha}{2}\right)$

$K^o = \dfrac{p(CO_2).(p^o)^{1/2}}{p(CO).(p(O_2))^{1/2}} = \dfrac{\alpha\sqrt{7-\alpha}}{(1-\alpha)^{3/2}}\left(\dfrac{p^o}{p}\right)^{1/2}$

c) $\ln K^o(T) = a + \dfrac{b}{T_{tt}}$, từ đó $T_{tt} = \dfrac{b}{-a + \ln K^o}$,

từ đó : $T_{tt} = f_1(\alpha)$

Với $\alpha = 0,80, K^o = 22,27$ và $T_{tt} \approx 2520K$.

d) Khi tạo thành α mol CO_2, nhiệt $\alpha.\Delta_{pu}H^o$ tương ứng làm nóng α mol CO_2, (1-α) mol CO, $0,5.(1-\alpha)$mol O_2 và 2mol N_2 :

$\alpha.\Delta_{pu}H^o + [2.C_p(N_2) + \alpha.C_p(CO_2) + (1-\alpha)$

$.C_p(CO) + 0,5.(1-\alpha).C_p(O_2)].(T_{tt} - T_0) = 0$

tức là : $T_{tt} = 298 + \dfrac{283,0.10^3.\alpha}{102 - 6,7.\alpha} = f_2(\alpha)$

$\alpha = 0,80, T_{tt} \approx 2640K$

e) Giải đồ thị chỉ ra rằng f_1 và f_2 cắt nhau đối với $T_{tt} = 2530K$ và α = 0,77.

3.14.1)

$\Delta_{tt}H^o(HCl) = (2.\Delta_{tt}H^o(H_2O) - \Delta_{pu}H^o)/4$

$= -92,5 kJ.mol^{-1}$

2) $Q = \dfrac{n}{2}.\left|\Delta_{pu}H^o\right| = \dfrac{m}{2.M}.\left|\Delta_{pu}H^o\right| = 802,8 kJ$

3) $\Delta_{pu}H^o(700K) = \Delta_{pu}H^o(298K) + \int_{298}^{700}\Delta_{pu}C_p dT$

$= -1176 kJ.mol^{-1}$,

tức là một biến thiên khoảng 3%.

4) a) $\Delta_{pu}G^o = \sum V_i.\Delta_{tt}G_i^o = -76,8 kJ.mol^{-1}$

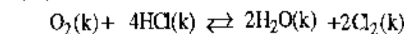
$\Delta_{pu}S^o = \dfrac{\Delta_{pu}H^o - \Delta_{pu}G^o}{T} = -124,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

b) $\ln K^o = \dfrac{-\Delta_{pu}G^o}{R.T} = -\dfrac{\Delta_{pu}H^o}{R.T} + \dfrac{\Delta_{pu}S^o}{R}$

từ đó : $a = -\dfrac{-\Delta_{pu}H^o}{R} = 1,37.10^4$

và $b = \dfrac{\Delta_{pu}S^o}{R} = -15,0$

5) a)



$O_2(k) + 4HCl(k) \rightleftarrows 2H_2O(k) + 2Cl_2(k)$

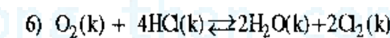
n_{cb} $(2,2-\xi)$ $(2,5-4\xi)$ $2.\xi$ $2.\xi$

$(2,2-\xi) = 2(2,5-4.\xi)$

Từ đó : $\xi = 0,4$ mol và $n(Cl_2) = 0,8 mol$

b) $K^o = \dfrac{16.\xi^4.(4,7-\xi)}{(2,2-\xi).(2,5-4.\xi)^4}.\dfrac{p^o}{p} = 1,49$

và $T_i = \dfrac{a}{-b + \ln K} = 890K$



6) $O_2(k) + 4HCl(k) \rightleftarrows 2H_2O(k) + 2Cl_2(k)$

n_0	n_1	n_2	0	0
n_{cb} $n_1 - 0,2n_2$	$0,2.n_2$		$0,4.n_2$	$0,4.n_2$

a) $\dfrac{p(Cl_2)}{p(HCl)} = \dfrac{0,4.n_2}{0,2.n_2} = 2$.

b) Nhất thiết : $p(H_2O) = p(Cl_2)$

và $p(Cl_2) = 2.p(HCl)$

Từ đó : $K^o = \dfrac{p(H_2O)^2.p(Cl_2)^2}{p(O_2).p(HCl)^4} = \dfrac{16}{p(O_2)}$, từ đó : $p(O_2) = 0,63 bar$.

4.1. ■ **1)** v = 4 - 1 - 0 + 2 - 1 = 4

b) $2.p(CO_2) = p(H_2)$, q = 1, từ đó v = 3.

c) $2.p(CO_2) = p(H_2)$ và $p(CH_4) = p(O_2)$, q = 2 và v = 2.

2) a), b) và c) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2.

Do bản chất của hệ, các ứng suất áp đặt trong b) và c) không làm thay đổi v, không có hệ thức riêng nào xuất hiện lúc này.

3) a), b) và c) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3.

Cũng những nhận xét như ở 2).

■ Đối với từng hệ 1, 2 và 3 số các thông số được ấn định để xác định một trạng thái cân bằng được cho bởi biến độ.

4.2.1) a) v= 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3

Ba thông số cường tính là cần cho sự xác định trạng thái của hệ.

b) $p(H_2) = 2.p(O_2)$, từ đó q = 1 và v = 2.

2) a) $p(H_2) = 2.p(O_2) + 1/2.p(^{\bullet}OH)$, tức là q = 1.

b) v = 4 - 2 - 1 + 2 - 1 = 2.

Biết chẳng hạn hai áp suất riêng là đủ để xác định hoàn toàn hệ.

4.3. 1) $p(Hg) = 2.p(O_2)$ từ đó q = 1

v = 3 - 1 - 1 + 2 - 2 = 1

Biết một thông số cường tính chẳng hạn T, tất cả các thông số cường tính khác có thể xác định được.

2) Có cân bằng nếu p = 3,9 bar, nghĩa là HgO là thừa.

$n(khí) = \dfrac{p.V}{R.T} = \dfrac{3,9.10^5 \times 1,00.10^{-3}}{8,314 \times 773}$

$= 6,07.10^{-2}$ mol ;

$n_o(HgO) = 2/3.n(khí) = 4,05.10^{-2}$ mol;

$m_o(HgO) = n_o(HgO).M(HgO) = 8,76g$

3) a) Nếu n(HgO) tăng, không có tiến triển vì a(HgO) = 1.

b) $Q = \dfrac{n(O_2).n(Hg)^2}{(p^o)^3}.\left(\dfrac{R.T}{V}\right)^3$;

nếu $n(O_2)$ tăng, Q>K tiến triển $\xleftarrow{2}$

c) Lúc này, có cân bằng chuyển đổi pha $Hg(l) \rightleftarrows Hg(h)$ thêm Hg(l) với a(Hg(l)) = 1 không làm nhiễu loạn hệ.

4) Hg(l) và Hg(k) chỉ làm thành một cấu tử v=3-1-0+2-3=1 (có ba pha HgO(kt); Hg(l) và pha khí). Khi cố định T chẳng hạn, ta đặt ra p(Hg), $p(O_2)$ khi đó suy ra từ $K^o(T)$.

4.4.1) Là có thể được nếu v ≥ 2 (*xem* § 2.1.1)

a) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2; có thể.

b) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1; không thể.

c) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 2 = 2; có thể.

2) a) $\Delta_{pu}v > 0$, nếu p↗, tiến triển $\xleftarrow{2}$

b) phá vỡ cân bằng ZnO(r) biến mất.

c) $\Delta_{pu}v > 0$, nếu p↗, tiến triển $\xleftarrow{2}$

4.5. 1) (A) v = 3 - 1 - 1 + 2 - 2 = 1

$\Delta_{pu}v$ (khí) = -3

(B) v = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2 $\Delta_{pu}v$ (khí) = +1

(C) v = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1 $\Delta_{pu}v$ (khí) = 0

(D) v = 4 - 1 - 0 + 2 - 3 = 2 $\Delta_{pu}v$ (khí) = +1

(E) v = 3 - 1 - 1 + 2 - 2 = 1 $\Delta_{pu}v$ (khí) = +5

2) a), b) và c)

sự xáo trộn \ Hệ	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	Hệ thức sử dụng
$\Delta T > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	IV.5
$\Delta p > 0$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	không có gì	$\xleftarrow{2}$	$\xleftarrow{2}$	IV.10
$\Delta n_{V,T} > 0$	không có gì	không có gì	không có gì	không có gì	không có gì	IV.11
$\Delta n_{p,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	không có gì	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$	IV.13

4.6. 1) 1 v = 4 - 1 - 1 + 2 - 1 = 3

$\Delta_{pu}v$ (khí) = +1

2 v = 4 - 1 - 1 + 2 - 1 = 3 $\Delta_{pu}v$ (khí) = - 2

3 v = 4 - 1 - 1 + 2 - 1 = 3 $\Delta_{pu}v$ (khí) = + 2

2) a), b) và c) α)

Sự xáo trộn \ Hệ	1	2	3	Hệ thức sử dụng
$\Delta p > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	IV.10
$\Delta n_{p,T} > 0$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	IV.13
$\Delta n(H_2)_{V,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xleftarrow{2}$	IV.16
$\Delta n(CO_2)_{V,T} > 0$	$\xleftarrow{2}$	$\xrightarrow{1}$	$\xrightarrow{1}$	IV.16

β) *Hệ 1* : $Q = \dfrac{n(CO_2).n(H_2)^2}{n(CH_4).n(O_2).n}.\dfrac{p}{p^o}$

• $n(H_2)$ ↗ :

$$\frac{dQ}{Q} = 2.\frac{dn(H_2)}{n(H_2)} - \frac{dn}{n} = \frac{dn}{n.x_{H_2}}.\left(2 - x_{H_2}\right)$$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0 ; Q > K^o \xleftarrow{2}$

• $n(CO_2)$ ↗ :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn(CO_2)}{n(CO_2)} - \frac{dn}{n} = \frac{dn}{n.x_{CO_2}}.\left(1 - x_{CO_2}\right)$$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0 ; Q > K^o \xleftarrow{2}$

Hệ 2 : $Q = \dfrac{n(CH_3OH).n(H_2O)}{n(CO_2).n(H_2)^3}.n^2.\dfrac{p^{o2}}{p^2}$

• $n(H_2)$ ↗ :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{2.dn}{n} - \frac{3.dn(H_2)}{n(H_2)} = \frac{-2.dn}{n.x_{H_2}}.\left(\frac{3}{2} - x_{H_2}\right)$$

$\dfrac{dQ}{Q} < 0 ; Q < K^o \xrightarrow{1}$

• $n(CO_2)$ ↗ :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{2.dn}{n} - \frac{dn(CO_2)}{n(CO_2)} = \frac{-2.dn}{n.x_{CO_2}}.\left(\frac{1}{2} - x_{CO_2}\right)$$

- Nếu $x_{CO_2} < 1/2$, $\dfrac{dQ}{Q} < 0 ; Q < K^o \xrightarrow{1}$

- Nếu $x_{CO_2} > 1/2$, $\dfrac{dQ}{Q} > 0 ; Q > K^o \xleftarrow{2}$

- Nếu $x_{CO_2} = 1/2$, thêm CO_2 khi đó dẫn tới $x_{CO_2} > 1/2$ và $\xleftarrow{2}$

Hệ 3 : $Q = \dfrac{n(CO)^2.n(H_2)^2}{n(CH_4).n(CO_2).n^2}.\dfrac{p^2}{p^{o2}}$

• $n(H_2)$ ↗ :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{2.dn(H_2)}{n(H_2)} - \frac{2.dn}{n} = \frac{2.dn}{n.x_{H_2}}.\left(1 - x_{H_2}\right)$$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0 ; Q > K^o \xleftarrow{2}$

• $n(CO_2)$ ↗ : Q ↘ ; $Q < K^o \xrightarrow{1}$

4.7. 1) a) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3

b) v = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2

vì $p(Cl_2) = p(PCl_3)$.

2) a) $\Delta_{pu}v$ (khí) = + 1 nếu p ↗ , $\xleftarrow{2}$

b) $\Delta_{pu}H^o = \Delta_f H^o(PCl_3) - \Delta_f H^o(PCl_5)$

$= 87,9 kJ.mol^{-1}$.

Nếu T ↗ , $\xrightarrow{1}$

c) $Q = \dfrac{n(Cl_2).n(PCl_3)}{n(PCl_5).n}.\dfrac{p}{p^o}$.

α) Nếu $n(Cl_2)$ ↗ hay nếu $n(PCl_3)$ ↗,

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn(Cl_2)}{n(Cl_2)} - \frac{dn}{n} = \frac{dn}{n.x_{Cl_2}}.\left(1 - x_{Cl_2}\right)$$

$\dfrac{dQ}{Q} > 0 ; Q > K^o \xleftarrow{2}$

β) Nếu $n(PCl_5)$ ↗ , Q ↘ , $Q < K \xrightarrow{1}$

γ) Nếu n ↗ : Q ↘ ; $Q < K \xrightarrow{1}$

3) $\Delta_{pu}S^o = 170,1 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}G^o(500K) = 2,8 kJ.mol^{-1}$

$K^o = e^{-\Delta_{pu}G^o/R.T} = 0,51$

4) a) Theo (IV.6) : $\mathcal{A} = R.T\ln\dfrac{K^o}{Q}$

$Q = \dfrac{n(Cl_2).n(PCl_3)}{n(PCl_5).n}.\dfrac{p}{p^o}$.

$Q = \dfrac{0,1 \times 0,4}{0,15 \times 0,65} \times \dfrac{3,0}{1,0} = 1,23$

và $\mathcal{A} = -3,66 kJ.mol^{-1}$ $\mathcal{A} < 0$ vậy $\xleftarrow{2}$.

b) $PCl_5(k) \rightleftharpoons PCl_3(k) + Cl_2(k)$

0,1+x   0,4−x   0,15−x   n = 0,65 - x

$$K^o = \frac{3.(0,4-x).(0,15-x)}{(0,1+x).(0,65-x)} = 0,51 ,$$

từ đó x = 0,09

$n(Cl_2) = 0,06 mol$; $n(PCl_3) = 0,31 mol$;

$n(PCl_5) = 0,19 mol$.

4.8. 1) $p(SO_2) = 2.p(O_2)$ vậy q = 1,

v = 5 - 2 - 1 + 2 - 3 = 1.

Bằng cách cố định một thông số, hệ hoàn toàn được xác định.

2) $p(SO_3) = p^o.K_1^o = 7,0.10^{-6}$ bar.

$$p(O_2) = 1/2.p(SO_2) = \left(\frac{K_2^o.p(SO_3)}{2}\right)^{2/3}$$

$= 1,7.10^{-3}$ bar ;

$p(SO_2) = 3,4.10^{-3}$ bar.

3) a) (4) = (3) - (1) ; $K_4^o = K_3^o / K_1^o = 1,43.10^5$.

b) $p(SO_3) = 1,0$ bar ;

$$p(SO_2) = 2\left(\frac{K_2^o.p(SO_3)}{2}\right)^{2/3} = 9,28 \text{bar} .$$

Thêm SiO_2 tạo thuận lợi cho sự phân hủy $CaSO_4$.

4.9. 1) $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons MgO + H_2O(k)$

v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1.

Chỉ một thông số cường tính đủ để xác định hệ.

2) Cân bằng của sự khử nước $Mg(OH)_2$ được thiết lập ở 150°C, dưới áp suất $p(H_2O) = 1,01$ bar .

Cân bằng $H_2O(k) \rightleftharpoons H_2O(l)$ thiết lập đối với $p(H_2O) = 5,06$ bar, ở 150°C.

Hai cân bằng này không đồng thời .

a) Cân bằng thứ nhất đòi hỏi $p(H_2O) = 1,01$ bar

Tức là : $n(H_2O) = \dfrac{p(H_2O).V}{R.T} = 0,29 mol = n_1$

• Với $n < n_1$,

$p = p(H_2O) = \dfrac{R.T}{V}.n = 3,52.n(\text{bar})$.

Phản ứng $MgO + H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2$ tiêu thụ:

$n(H_2O) = n(MgO) = \dfrac{m}{M(MgO)} = 1,24 mol$

chấm dứt với $n_2 = n_1 + n(MgO) = 1,53 mol$

• Với $n_1 \le n \le n_2$, $p = p(H_2O) = 1,01$ bar

• $p(H_2O)$ tăng tới mức $p = p(H_2O) = 5,06$ bar

tức là : $n'(H_2O) = \dfrac{p(H_2O).V}{R.T} = 1,44 mol$,

nghĩa là

$n = n_3 = n'(H_2O) + n(MgO) = 2,68 mol$.

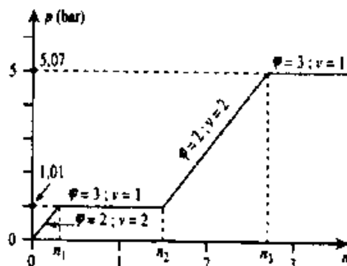
Với $n_2 \le n \le n_3$,

$p = p(H_2O) = (n - n(MgO)).\dfrac{R.T}{V}$, tức là

p = 3,52 . n - 4,36.

• Với $n \ge n_3$, $p = p(H_2O)_s = 5,07$ bar .

b) và c)



4.10.1) $K^o = e^{-(\Delta_{pu}G^o/R.T)}$

với $\Delta_{pu}G^o = \Delta_{pu}H^o - T.\Delta_{pu}S^o$

Ở 700K, $\Delta_{pu}G_1^o = -15,54kJ.mol^{-1}$, $K_1^o = 14,44$

$\Delta_{pu}G_2^o = -49,45kJ.mol^{-1}$; $K_2^o = 2,04.10^{-4}$

2) $p(CO_2) = K_1^o.p^o = 14,44bar$;

$p(CO) = \sqrt{K_1^o.K_2^o}.p^o = 5,43.10^{-2}bar$.

$p_t = 14,5bar$.

3) v = 5 - 2 - 0 + 2 - 4 = 1.

Chỉ một thông số cường tính đủ để xác định hệ.

4) a) a(C) = 1,0 việc thêm nó không có tác dụng trong hai trường hợp α và β.

b) Phụ gia CO.

α) Ở T và V không đổi, (2) chuyển dịch $\xleftarrow{2}$, (1) cũng vậy.

β) Ở T và p không đổi :

$$\frac{dQ_2}{Q_2} = \frac{2.dn(CO)}{n(CO)} - \frac{dn}{n} = \frac{dn}{n.x_{CO}}(2 - x_{CO})$$

$\frac{dQ_2}{Q_2} > 0, Q_2 > K_2^o$ (2) chuyển dịch $\xleftarrow{2}$, (1) cũng $\xleftarrow{2}$

c) Phụ gia CO_2

α) Ở T và V không đổi, (2) chuyển dịch $\xrightarrow{1}$, (1) chuyển dịch $\xleftarrow{2}$.

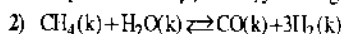
β) Ở T và p không đổi, (1) chuyển dịch $\xleftarrow{2}$.

$Q_2 = \frac{n(CO)^2}{n(CO_2).n}.\frac{p}{p^o}$ nếu $n(CO_2)\nearrow$, $Q_2\searrow$,

vậy $Q_2 < K_2^o$, (2) chuyển dịch $\xrightarrow{1}$.

4.11. 1) a) Phản ứng là thu nhiệt, thuận lợi ở nhiệt độ cao.

b) $\Delta_{pu}V$ (khí) = +2, phản ứng là thuận lợi ở áp suất thấp; câu trả lời β) như vậy là đúng.


2) $CH_4(k) + H_2O(k) \rightleftarrows CO(k) + 3H_2(k)$

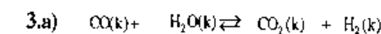
n_0 $4.n_0$ 0   0

$n_0.(1-\alpha)$ $n_0.(4-\alpha)$ $n_0.\alpha$ $3.n_0.\alpha$

$n_t = n_0.(5+2\alpha)$;

$$K_1^o = \frac{27.\alpha^4}{(1-\alpha).(4-\alpha).(5+2\alpha)^2}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^2 = 357$$

$\Delta_{pu}G^o(T) = -R.T\ln K$, từ đó T = 1107K.


3.a) $CO(k) + H_2O(k) \rightleftarrows CO_2(k) + H_2(k)$

n° phương trình thứ nhất: $n_o.\alpha'$ $n_o.(4-\alpha')$ 0 $3.n_o.\alpha'$

n ở cân bằng: $n_o.(\alpha'-\beta)$ $n_o.(4-\alpha'-\beta)$ $n_o.\beta$ $n_o.(3\alpha'-\beta)$

Ngoài ra, $n(CH_4) = n_o.(-\alpha')$; $n_t = 5 + 2.\alpha'$;

$$K_1^o = \frac{(\alpha'-\beta).(3.\alpha'+\beta)^3}{(1-\alpha').(4-\alpha'-\beta).(5+2.\alpha)^2}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^2$$

$$K_2^o = \frac{\beta.(3.\alpha'+\beta)}{(\alpha'-\beta).(4-\alpha'-\beta)} = 0,95.$$

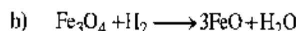
b) $n(CO) = n(CO_2)$, Từ đó : $\alpha' = 2.\beta$, vậy

$$K_2^o = \frac{7.\beta}{(4-3.\beta)} = 0,95 .$$

từ đó $\beta = 0,386$; $\alpha = 0,772$ và $K_1^o = 247$.

từ đó : T = 1091K.

4.12. 1) a) Cân bằng (1) thiết lập ngay sau khi cho vào H_2 ($\mathcal{A} \geq 0$) , tức là với $n = o^+$.


b) $Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O$

n bắt đầu   4   n   0   0

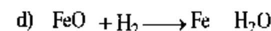
n(t) $4-\xi$ $n-\xi$ $3.\xi$ ξ

$K_1^o = \frac{\xi}{n-\xi}$; cuối sự khử, ξ = 4mol

từ đó n = 5,24 mol

c) khi (2) bắt đầu, $n(H_2O) = 4,0mol$

và $\frac{n(H_2O)}{n - n(H_2O)} = K_2^o$, vậy n = 10,35mol.


d) $FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O$

n(t) $12-\xi'$ $(n-\xi'-4)$ ξ' $4+\xi'$

Trong đó n là lượng H_2 được cho vào ngay từ đầu.

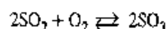
FeO và Fe đẳng phân tử gam. ξ' = 6,0mol.

Từ đó : $\frac{10}{n-10} = 0,63$ tức là n = 25,87mol.

2) $p = [n(H_2) + n(H_2O)].\frac{R.T}{V}$

$\doteq 25,87 \times \frac{8,314 \times 1073}{40.10^{-3}}$, tức là : p = 57,7 bar.

4.13. 1) a)


$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

trạng thái ban đầu n_o n_o 0 $n(N_2) = 8.n_0$

cân bằng $n_o - 2.\xi$ $n_o - \xi$ 2ξ $n(N_2) = 8.n_0$

b) $\tau = \frac{n(SO_3)}{n_o(SO_2)} = \frac{2.\xi}{n_o}$

2) a)

- $x(O_2) + x(SO_2) + x(SO_3) + x(N_2) = 1$ (α)
- $x(O_2) = \frac{n_o - \xi}{n} = \frac{n_o - 2.\xi}{n} + \frac{\xi}{n}$

Từ đó : $x(O_2) = x(SO_2) + 1/2x(SO_3)$ (β)

- $x(N_2) = \frac{8.n_o}{n}$

và $x(SO_2) = \frac{n_o - 2.\xi}{n} = \frac{n_o}{n} - \frac{2.\xi}{n}$

Tức là : $x(SO_2) = \frac{x(N_2)}{8} - x(SO_3)$,

từ đó : $x(N_2) = 8.[x(SO_2) + x(SO_3)]$ (γ)

- $K = \frac{x(SO_3)^2}{x(SO_2)^2.x(O_2)}.\frac{p^o}{p}$ (δ)

b) Có sáu biến số cường tính (x_i , P, T) và bốn hệ thức độc lập (α, β, γ, δ), từ đó v = 2; chỉ cần cố định chẳng hạn p và T để suy từ đó ra x_i và $\tau = 8.\frac{x(SO_3)}{x(N_2)}$.

3) a) Ta có : $n = 10.n_o - \xi$

và $n_0 = n(SO_2) + 2.\xi$, từ đó :

$n = 10.n(SO_2) + 19.\xi = \frac{p.V}{R.T}$

Tức là : $\xi = \left[\frac{p.V}{R.T} - 10.n(SO_2)\right].\frac{1}{19}$

Biện luận đối với một lít hỗn hợp khí :

$\xi = 6,52.10^{-4}$ mol

$\tau = \frac{2.\xi}{n_0} = \frac{2.\xi}{n(SO_2) + 2.\xi} = 0,846$,

tức là 84,6%.

b) $K^o = \frac{4.\xi^2.(10.n_0 - \xi)}{(n_0 - 2.\xi)^2.(n_0 - \xi)}.\frac{p^o}{p} \approx 498$.

4) $\Delta_{pu}H^o = (\Delta_f H^o(SO_3) - \Delta_f H^o(SO_2)).2$

$= -196,6kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}H^o < 0$, nếu T $\nearrow$ $\xleftarrow{2}$.

5) a) $\Delta_{pu}V < 0$, nếu p $\nearrow$ $\xrightarrow{1}$.

b) Các tỉ lệ là các tỉ lệ đã được nghiên cứu với $n_0 = 0,05mol$ và $\xi = \frac{n_0.\tau}{2} = 2,25.10^{-2}$ mol.

Dựa vào biểu thức của K^o , ta tìm được p = 0,10 bar.

c) Bằng giải thức $K^o = f(\xi)$ với p = 1,0 bar, ta thấy $\xi = 2,41.10^{-2}$ mol, tức là :

τ = 96,4%, τ $\nearrow$, nếu p $\nearrow$.

6) $Q = \frac{n(SO_3)^2.n}{n(SO_2)^2.n(O_2)}.\frac{p^o}{p}$.

$\frac{dQ}{Q} = \frac{dn}{n} - \frac{dn(O_2)}{n(O_2)}$ với dn = 5.dn(O_2) ;

Từ đó $\frac{dQ}{Q} = \frac{dn}{n.x(O_2)}(5.x(O_2) - 1)$.

$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n} = \frac{n_0 - \xi}{10.n_0 - \xi} = 5,76.10^{-2}$;

$\frac{dQ}{Q} < 0$, Q < K, từ đó tiến triển $\xrightarrow{1}$

4.14. 1) $\Delta_{pu}H_1^o(298K) = 179,0 kJ.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}S_1^o(298K) = 164 J.K^{-1}.mol^{-1}$,

$\Delta_{pu}G_1^o(298K) = 130,1 kJ.mol^{-1}$.

2) $\Delta_{pu}C_p^o = -17 J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \Delta_{pu}H_1^o(298) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p dT'$

$\Delta_{pu}H_1^o(T) = 184,1 - 17.10^{-3}T (kJ.mol^{-1})$;

$\Delta_{pu}S_1^o(T) = \Delta_{pu}S_1^o(298) + \int_{298}^{T} \Delta_{pu}C_p \frac{dT'}{T'}$

$\Delta_{pu}S_1^o(T) = 260,9 - 17\ln T (J.K^{-1}.mol^{-1})$;

$\Delta_{pu}G_1^o(T) = \Delta_{pu}H_1^o(T) - T.\Delta_{pu}S_1^o(T)$

$\Delta_{pu}G_1^o(T) = 184,1 - 277,9.10^{-3}.T + 17.10^{-3}.T.\ln T$.

3) v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1.

Chỉ một thông số cường tính đủ để xác định hệ.

4) $p(CO_2) = K_1^o.p^o = e^{-\Delta_{pu}G^o/R.T}.p^o = 0,36 bar$.

5) $\Delta_{pu}G^o(T) = 0$, với $T = T_1 \approx 1165K$.

6) a) $\mathcal{A} = R.T\ln\frac{K^o}{Q} = R.T\ln\frac{p(CO_2)_{cb}}{p(CO_2)}$;

$p(CO_2) = \frac{n.R.T}{V} = 9,1.10^{-2}$ bar

và $\mathcal{A} = 12,6 kJ.mol^{-1}$

Hệ chỉ có thể tiến triển theo chiều 1, nhưng trong trường hợp này, $CaCO_3$ không đủ: không có cân bằng, tạo thành $n = 1,0.10^{-2}$ mol CO_2 và CaO.

b) Nếu cân bằng thiết lập,

$n(CO_2)_{cb} = \frac{p(CO_2)_{cb}.V}{R.T} = 3,94.10^{-2} mol$.

Với $n(CaCO_3) = 0,10 mol$, có thể thu được $3,94.10^{-2}$ mol CO_2; cân bằng thiết lập; $\mathcal{A}_2 = 0$,

từ đó $n(CO_2) = n(CaO) = 3,94.10^{-2}$ mol

và $n(CaCO_3) = 6,06.10^{-2}$ mol.

c) Ngay sau khi thêm

$n(CO_2) = 13,94.10^{-2}$ mol,

$p(CO_2) = 1,27 bar$ và $\mathcal{A}_3 = -11,5 kJ.mol^{-1}$:

hệ tiến triển theo chiều $\xleftarrow{2}$.

Như vậy biến mất $3,94.10^{-2}$ mol CaO và $3,94.10^{-2}$ mol CO_2, chỉ còn 0,1mol chất này và cân bằng không thể đạt được, khi đó $p(CO_2) = 0,91 bar$ và $\mathcal{A}_4 = -8,5 kJ.mol^{-1}$.

d) a(CaO) = 1, thêm CaO không có tác dụng với hệ, $\mathcal{A}_5 = 0$.

7) Khi $CaCO_3$ đã hòa tan hoàn toàn:

$n(CO_2) = 0,10 mol$

và $V_1 = \frac{n(CO_2).R.T}{p(CO_2)_{cb}} = 25,4 dm^3$

Nếu $V \le V_1$, $p(CO_2) = 0,36 bar$.

Nếu $V > V_1$, $p(CO_2) = \frac{n(CO_2)R.T}{V} = \frac{9,14}{V}$.

với V tính bằng dm^3.

8) a) Hai cân bằng đã được thiết lập:

$p(CO_2) = K_1^o.p^o$

Tức là: $p(CO_2) = 0,36 bar$

và p(CO) = 1,89bar ; $K_2^o = 9,92$

b) $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$

n − x   x   (x − y)

$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$

(x − y)(0,2 − y)   2.y

$n(CaCO_3) = n - x = n - (x-y) - y$

Tức là: $n(CaCO_3) = n - n(CO_2) - \frac{n(CO)}{2}$

Dựa vào các áp suất: $n(CO_2) = 3,92.10^{-2}$ mol và n(CO) = 0,206mol.

Để cho hai cân bằng có thể xảy ra, cần phải $n(CaCO_3) > 0$ tức là $n > n(CO_2) + \frac{n(CO)}{2}$,

từ đó: n > 0,142 mol.

4.15.1) a) Dựa vào định luật Van't Hoff:

$$\Delta_{pu}H^o = R.T^2.\frac{d\ln K}{dT} \approx \frac{R.T^2}{\Delta T}.\frac{\Delta K}{K}$$

tức là $\Delta_{pu}H^o = -32,2 kJ.mol^{-1}$.

b) $\Delta_{pu}H^o = \sum_i V_i.\Delta_f H_i^o = -40,9 kJ.mol^{-1}$

2) $H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2O_2$ (2)

n.(1−α)   n.α + n.α/2 $n_t = n.(1+\alpha/2)$

$$K_2^o = \frac{\alpha^{3/2}}{(1-\alpha).\sqrt{(1+\alpha/2)}.\sqrt{2}}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^{1/2}$$

$$\approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^{1/2} ; \quad K_2^o = 2,32.10^{-6}$$

$CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2O_2$ (3)

Giống vậy, $K_3^o \approx \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{2}}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^{1/2} \approx 7,44.10^{-6}$

(1) = (2) - (3), từ đó $K_1^o = K_2^o/K_3^o \approx 0,312$

3) $p(CO_2) = p(H_2)$, từ đó q = 1 ; p không phải là yếu tố cân bằng ($\Delta_{pu}V = 0$).

V = 4 - 1 - 1 + 1 - 1 = 2

Chỉ cần ấn định hai thông số cùng với áp suất, để cho mọi thông số cường tính có thể được xác định.

4) a) $x(H_2) = x(CO_2)$

$1 = x(H_2) + x(CO) + x(H_2O) + x(CO_2)$

$1 = 2.x(CO_2) + x(CO).(1+r)$

Từ đó: $x(CO) = \frac{1-2.x(CO_2)}{1+r}$

Tức là:

$$K_1^o = \frac{x(H_2).x(CO_2)}{x(H_2O).x(CO)} = \frac{x(CO_2)^2.(1+r)^2}{r.(1-2.x(CO_2))^2}$$

b) Ta muốn $x(CO_2)_{max}$ tức là $dx(CO_2) = 0$ hay:

$$0 = \frac{2.dx(CO_2)}{x(CO_2)} + \frac{2.dr}{1+r} - \frac{dr}{r} + \frac{4.dx(CO_2)}{(1-2.x(CO_2))}$$

từ đó: r = 1

5) $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$

$(1-\xi_1)(4-\xi_1-\xi_2)(\xi_1-\xi_2)(3.\xi_1+\xi_2)$

$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$

$(\xi_1-\xi_2)(4-\xi_1-\xi_2)\ \xi_2\ (3.\xi_1+\xi_2)$

$n_t = 5 + 2.\xi_1$; $\xi_2 = 0,50 mol$,

với $K_2^o = \frac{\xi_2.(3.\xi_1+\xi_2)}{(\xi_1.\xi_2).(4-\xi_1-\xi_2)} = 2,20$;

ta thấy $\xi_1 = 0,72$

Với

$$K_1^o = \frac{(\xi_1-\xi_2).(3.\xi_1+\xi_2)^3}{(1-\xi_1).(4-\xi_1-\xi_2).(5+2.\xi_1)^2}.\left(\frac{p}{p^o}\right)^2,$$

$n(CH_4) = 0,28 mol$; $n(H_2O) = 2,78 mol$;

$n(CO) = 0,22 mol$; $n(H_2) = 2,66 mol$.

p = 3,18 bar

4.16. 1. Có cân bằng (1).

v = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1

Chỉ một thông số cường tính đủ để xác định hệ.

2.a) Nếu $p(NH_3) \nearrow$, tiến triển $\xleftarrow{2}$; phá vỡ cân bằng.

b) $\Delta_{pu}H^o(T) > 0$, nếu T $\nearrow$, tiến hóa $\xrightarrow{1}$; phá vỡ cân bằng.

3) a)

$\ln\left(\frac{p(NH_3)}{p^o}\right)$
3
2
1
0
-1
-2
-3
2AgCl, 3NH₃ (r)
AgCl, 3NH₃ (cr)
AgCl (cr)
$\frac{10^3}{T}$
3
4

b) Việc nhận dạng các vùng được thực hiện khi ta chú ý thấy, khi $p(NH_3) \nearrow$, các cân bằng chuyển dịch theo chiều $\xleftarrow{2}$

c) $\Delta_{pu}G_1^o = -R.T\ln K_1^o = -3.R.T\ln\frac{p(NH_3)}{p^o}$

$\Delta_{pu}G_1^o = 129,2.10^3 - 461,4.T (J.mol^{-1})$.

$\Delta_{pu}G_2^o = 112,5.10^3 - 389,1.T (J.mol^{-1})$.

d) $\Delta_{pu}H^o = -T^2.\dfrac{d(\Delta_{pu}G^o/T)}{dT}$,

$\Delta_{pu}S^o = -\dfrac{d\Delta_{pu}G^o}{dT}$

từ đó : $\Delta_{pu}H_1^o = 129,2.10^3\,J.mol^{-1}$

$\Delta_{pu}S_1^o = 461,4J.K^{-1}.mol^{-1}$

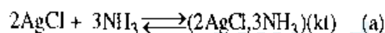
và $\Delta_{pu}H_2^o = 112,5.10^3J.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S_2^o = 389,1J.K^{-1}.mol^{-1}$.

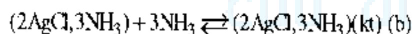
4) Ở 273K, $p(NH_3)_{1,cb} = 0,62bar$;

$p(NH_3)_{2,cb} = 0,40bar$

Các phản ứng có thể xảy ra là :



$2AgCl + 3NH_3 \rightleftarrows (2AgCl,3NH_3)(kt)$ (a)



$(2AgCl,3NH_3) + 3NH_3 \rightleftarrows (2AgCl,3NH_3)(kt)$ (b)

Các cân bằng này không đồng thời, cân bằng thứ nhất thiết lập với $p(NH_3) = 0,40$ bar, tức là :

$n_1 = \dfrac{p(NH_3).V}{R.T} = 1,76mol$;

phản ứng (a) tiêu thụ $n_0 = 1,5$ mol NH_3 , nó kết thúc với $n = n_2 = n_1 + n_0$

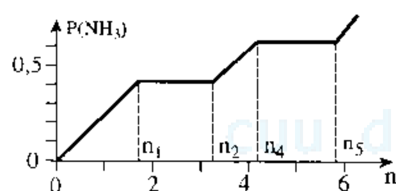
tức là $n_2 = 3,26mol$.

Cân bằng thứ nhì thiết lập với $p(NH_3) = 0,62$ bar, tức là :

$n_3 = \dfrac{p(NH_3).V}{R.T} = 2,73mol$

vậy $n = n_4 = n_3 + n_0 = 4,23mol$ nó kết thúc với $n = n_5 = n_4 + n_0 = 5,73mol$,

từ đó có đồ thị :



5.1. 1) $\theta_{s1} = 108^oC, \theta_{s2} = 83^oC$,

1 : đường sương ; 2 : đường sôi

2) a) $x_2 = 0,30; \theta_s = 97^oC, x_2(h) = 0,55$

b) $\theta = 103^oC, x_2(l) = 0,13$

c) Ở $100^oC, x_2(l) = 0,22, x_2(h) = 0,45$

và $x_2 = 0,30$;

$n_l = \dfrac{x_2(h) - x_2}{x_2(h) - x_2(l)}.n$ tức là $n_l = 3,26mol$;

$n_h = 1,74mol$

• Trong pha lỏng : $n_2(l) = 0,72mol$;

$n_1(l) = 2,54mol$

• Trong pha hơi $n_{2(h)} = 0,78mol$;

$n_{1(h)} = 0,96mol$.

3) $x_{2(l)} = \dfrac{M_1.\omega_2(l)}{(M_1 - M_2).\omega_2(l) + M_2} = 0,45$

từ đó : $\theta_s = 93^oC$ và $x_2(h) = 0,71$

4) a) $\omega_1(l) = \omega_2(l) = 0,5$,

từ đó $x_2(l) = 0,55$ và $\theta_s = 90,5^oC$

b) Tối thiểu là năm đĩa.

5.2. 1) $\omega_e = \dfrac{n_e.M_e}{n_e.M_e + n_a.M_a} = \dfrac{18.\rho}{18.\rho + 17}$

với $\rho = \dfrac{n_e}{n_a}$. $\rho = \dfrac{17.\omega_e}{18.(1-\omega_e)}$ và $x_e = \dfrac{\rho}{1+\rho}$

$\theta(^oC)$	$\omega_e(l)$	$\omega_a(l)$	ρ_e	$x_e(l)$	$x_a(l)$
20	0,65	0,35	1,75	0,637	0,363
60	0,84	0,16	4,96	0,832	0,168

$n_a = \dfrac{n_e}{\rho} = \dfrac{1000}{18.\rho}; V_a = \dfrac{1000}{18.\rho}.\dfrac{R.T}{P}$

$\theta(^oC)$	n_a (mol)	V_a (L)
20	31,74	773
60	11,2	310

2) a) $\omega_e = 0,25$; $\theta_s = -25^oC$; $\omega_e(h) = 0,01$

b) Ở 40^oC, $\omega_e(h) = 0,07$; $\omega_e(l) = 0,75$.

$m_l = \dfrac{\omega_e - \omega_e(h)}{\omega_e(l) - \omega_e(h)}.m = 53g$; $m_h = 147g$

c) $\theta = 73^oC$; $\omega_e(h) = 0,25$

5.3. 1) Đường trên : sương ; đường dưới : sôi. Bên này và bên kia múi : φ = 1 và v = 2. Ở bên trong múi : φ = 2 và v = 1.

2) $\theta_e = 78,9K$; $x_{O_2}(h) = 0,06$; $x_{N_2}(h) = 0,94$.

3) $x(O_2) = 0,20$; $x_{O_2}(h) = 0,12$; $x_{O_2}(l) = 0,334$.

$n_l = \dfrac{x(O_2) - x_{O_2}(h)}{x_{O_2}(l) - x_{O_2}(h)}.n = 3,74mol$

và $n_h = 6,26mol$

5.4. 1) p* (acét.) > p*(chl.) : axeton dễ bay hơi hơn clorofom, từ đó $\theta_s(acét.) = 52,6^oC$ và $\theta_s(chl.) = 61,2^oC$.

2) Với x(chl.) = 0,15, $p_s = 310mmHg$.

3) $x_{chl.}(h) = \dfrac{p(chl.)}{p}$, từ đó có bảng sau :

$x_{chl.}(l)$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
p(ch.l) (mmHg)	0	35	82	142	219	293
p (mm Hg)	347	305	267	244	256	293
x_{chl} (h)	0	0,115	0,307	0,582	0,855	1.0

Tồn tại hỗn hợp đẳng phí A với $x_A \approx 0,60$

4) Giản đồ đẳng nhiệt thể hiện một cực tiểu, giản đồ đẳng áp sẽ thể hiện một cực đại.

Bằng sự chưng cất, ta sẽ có thể thu hồi được một phần cất chứa clorofom nguyên chất nếu thành phần đầu của hỗn hợp x (chl.) là cao hơn x_A , và của axeton nếu x(chl.) là thấp hơn x_A .

5.5. 1) Trên đồ thị đẳng áp, $\theta_{s2} > \theta_{s1}$, cacbon sunfua là cấu tử dễ bay hơi nhất, vì thế $p_1^* > p_2^*$.

2) $x_{Az} = 0,40$; $\theta(Az) = 40^oC$; *xem* giáo trình §2.3.3.

3) $x_2(h) = 0$: một đoạn nằm ngang duy nhất với $\theta = 46^oC$;

$x_2(h) = 0,20$: hai điểm thay đổi độ dốc $\theta = 42,2^oC$ và $\theta = 41,3^oC$;

$x_2(h) = x_2(Az)$: một đoạn nằm ngang duy nhất với $\theta = 40^oC$;

$x_2(h) = 0,70$: hai điểm thay đổi độ dốc $\theta = 47,5^oC$ và $\theta = 44^oC$;

$x_2(h) = 1,0$: một đoạn nằm ngang duy nhất với $\theta = 54^oC$;

Với dạng của các đồ thị, *xem* giáo trình *tư liệu* 20.

4) a) $x_2(l) = 0,10$: phần cất : hỗn hợp đẳng phí ;
cặn : cacbon sunfua.

$x_2(l) = 0,70$: phần cất : hỗn hợp đẳng phí ;
cặn : etyl metanoat.

5.6. 1) A : điểm đẳng phí

1 : đường sương ; 2 : đường sôi.

$w_{HNO_3}(A) = 0,66$ và $\theta(A) \approx 122^oC$

$x_{HNO_3}(A)$

$= \dfrac{M_{H_2O}.w_{HNO_3}}{(M_{H_2O} - M_{HNO_3}).w_{HNO_3} + M_{HNO_3}} \approx 0,36$

2) $x_{HNO_3} = 0,075$,

từ đó :

$w_{HNO_3} = \dfrac{M_{HNO_3}.x_{HNO_3}}{(M_{HNO_3} - M_{H_2O}).x_{HNO_3} + M_{H_2O}}$

tức là $w_{HNO_3} = 0,22$ và $\theta_s = 105^oC$.

3) Ở 110^oC : $w_{HNO_3}(h) = 0,07$;

$w_{HNO_3}(l) = 0,35$;

$m_l = \dfrac{w_{HNO_3} - w_{HNO_3}(h)}{w_{HNO_3}(l) - w_{HNO_3}(h)}.m$

$m = 0,3.M_{HNO_3} + 3,7M_{H_2O} = 85,5g$

từ đó $m_l = 45,8g$ và $m_h = 39,7g$.

Trong pha hơi : $m_{HNO_3}(h) = 2,8g$;

$m_{H_2O}(h) = 36,9g$;

Trong pha lỏng : $m_{HNO_3}(h) = 16,0g$;

$m_{H_2O}(h) = 29,8g$.

5.7. 1) H : điểm dị đẳng phí : *xem* giáo trình §3.

$x_{nước}(H) = 0,43$; $\theta(H) = 84^oC$;

$$w_{nước} = \frac{M_{nước}.x_{nước}}{(M_{nước} - M_t).x_{nước} + M_t} = 0,13$$

2) Về dạng các đồ thị, *xem* giáo trình *tư liệu* 27.

■ Với $x_{nước} = 0,20$, thay đổi độ dốc với $\theta = 97,5^\circ C$ và đoạn nằm ngang với $\theta = 84^\circ C$.

Với $\theta > 97,5^\circ C$: hỗn hợp nước và toluen hơi ($\varphi = 1$).

Với $84^\circ C < \theta \leq 97,5^\circ C$: cân bằng hơi (nước + toluen) và toluen lỏng ($\varphi = 2$).

Với $\theta = 84^\circ C$: cân bằng hơi (nước + toluen) và toluen lỏng và nước (l) : v $\rightleftarrows$ nước (l) + toluen (l) ($\varphi = 3$).

Với $\theta < 84^\circ C$: nước (l) + toluen (l) ($\varphi = 2$).

■ Với $x_{nước} = x(H)$ một đoạn nằm ngang duy nhất với $\theta = 84^\circ C$.

Với $\theta > 84^\circ C$: nước (h) và toluen (h) ($\varphi = 1$).

Với $\theta = 84^\circ C$: h $\rightleftarrows$ nước (l) + toluen (l) ($\varphi = 3$).

Với $\theta < 84^\circ C$: nước (l) và toluen (l) ($\varphi = 2$).

■ Với $x_{nước} = 0,60$: thay đổi độ dốc với $\theta = 91^\circ C$.

Với $\theta > 91^\circ C$: nước (h) và toluen (h) ($\varphi = 1$).

Với $84^\circ C < \theta \leq 91^\circ C$: h $\rightleftarrows$ nước (l) ($\varphi = 2$).

Với $\theta = 84^\circ C$: h $\rightleftarrows$ nước (l) + toluen (l) ($\varphi = 3$).

Với $\theta < 84^\circ C$: nước (l) và toluen (l) ($\varphi = 2$).

3) Ở $90^\circ C$, $x_{nước}(h) = 0,58$; $x_{nước}(l) = 1,0$

$$n_l = \frac{x_{H_2O} - x_{H_2O}(h)}{x_{H_2O}(l) - x_{H_2O}(h)}.n$$

tức là : $n_l = 2,86 mol$ và $n_h = 7,14 mol$.

Trong pha lỏng, có 2,86 mol nước ; trong pha hơi, có 3,0 mol toluen và 4,14 mol nước.

5.8. 2) Hai chất lỏng là không trộn lẫn được, mỗi chất sôi dưới chính áp suất của hơi bão hòa của nó ở nhiệt độ đang xét, từ đó :

$$p(\theta) = p^*(nước, \theta) + p^*(C_6H_5Br, \theta)$$

3) Khi $p = 760 mmHg$; $\theta_e = 95^\circ C$;

$p^*(nước) = 635 mmHg$

và $p^*(C_6H_5Br) = 125 mmHg$

$$x_e(h) = x_{nước}(H)(h) = \frac{p^* nước}{p} = 0,835;$$

$$x_b(h) = x_{C_6H_5Br}(H)(h) = 0,165.$$

4) $$\frac{p_e^*(H)}{p_b^*(H)} = \frac{n_e(l)(H)}{n_b(l)(H)} = \frac{m_e(l)/M_e}{m_b(l)/M_b};$$

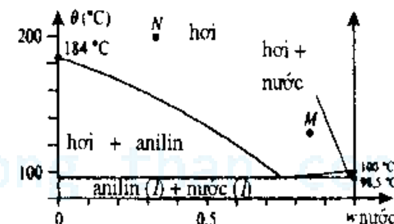
tức là : $$m_e(l) = \frac{P_e^*.M_e}{P_b^*.M_b}.m_b(l)$$

$m_l = m_e(l) + m_b(l)$ từ đó $m_b(l) = 63,2$ g và $m_e(l) = 36,8$ g.

5.9. 1) $x_e = x_{nước}(H) = \frac{p^* nước}{p} = 0,943$ với dị đẳng phí

$$w_e = w_{nước}(H) = \frac{M_e.x_e}{(M_e - M_a)x_e + M_a} = 0,762$$

$w_a(H) = 0,238$



2) a) ■ $x_a = 0,05$,

từ đó $$w_a = \frac{M_a.x_a}{(M_a - M_e).x_a + M_e} = 0,21,$$

tức là điểm M trên đồ thị. Sự ngưng tụ của hỗn hợp này thoạt tiên cho nước thể lỏng.

b) $x_a = 0,30$, từ đó $w_a = 0,69$, tức là điểm N trên đồ thị ; xuất hiện đầu tiên là anilin lỏng.

3) $$\frac{p_a^*}{p_e^*} = \frac{n_a(l)}{n_e(l)} = \frac{m_a(l).M_e}{M_a.m_e(l)}$$

tức là : $$m_e(l) = \frac{p_e^*.M_e}{p_a^*.M_a}.m_a(l)$$

từ đó : $m_e(l) = 3,23$ kg.

5.10. 1) Với $x(CH_3OH) = 1,0$:

$p = p^*(CH_3OH) = 0,126 bar$

Với $x(CH_3OH) = 0$: $p = p^*(CCl_4) = 0,119 bar$

2) Với mỗi giá trị p tương ứng hai giá trị của $x(CH_3OH)$; chỗ của $x(CH_3OH)$ (h) xác định đường sương ; chỗ của $x(CH_3OH)$ (l) xác định đường sôi. Hệ biểu hiện một điểm đẳng phí ở cực đại đẳng nhiệt với $x_{CH_3OH}(A) = 0,48$ và p(A) = 0,211 bar.

3) a) $p(s)_{cha} = 0,210 bar$; $p(s)_c = 0,185 bar$

$x_{CH_3OH}(l) = 0,04$ với giọt cuối cùng của chất lỏng biến mất.

b) Dưới p = 0,200 bar ;

$x_{CH_3OH}(l) = 0,07$; $x_{CCl_4}(l) = 0,93$;

$x_{CH_3OH}(h) = 0,41$; $x_{CCl_4}(h) = 0,59$;

$$n_l = \frac{x_h - x}{x_h - x_l}.n = 0,88 mol \text{ và } n_h = 4,12 mol.$$

4) $$x(CH_3OH) = \frac{n(CH_3OH)}{n(CH_3OH) + n(CCl_4)} = 0,69$$ với n = 4,55 mol.

Dưới p = 0,190 bar :

$x_{CH_3OH}(h) = 0,59$ và $x_{CH_3OH}(l) = 0,85$

$$n_l = \frac{x - x_h}{x_l - x_h}.n = 1,75 mol \text{ và } n_h = 2,80 mol.$$

Trong pha lỏng : $n_{CH_3OH}(l) = 1,49 mol$, từ đó $m_{CH_3OH}(l) \approx 48g$, $n_{CCl_4}(l) = 0,26 mol$, từ đó $m_{CCl_4}(l) \approx 40g$, tức là $m_l = 88g$.

Trong pha hơi : $n_{CH_3OH}(h) \approx 1,64 mol$, từ đó $m_{CH_3OH}(h) \approx 53g$, $n_{CCl_4}(h) \approx 1,16 mol$, từ đó $m_{CCl_4}(h) \approx 179g$; tức là $m_h \approx 232g$.

5.11. 1) $\frac{d\mu_\Sigma^0(T)}{dT} = -S_m(\Sigma)$; đồ thị *xem tư liệu* 10, *chương* 1.

2) $\mu_{\Sigma l}(T.x_{\Sigma(l)}) = \mu_{\Sigma l}^0(T) + R.T\ln x_\Sigma(l)$

$\mu_{\Sigma l}(T, x_{\Sigma(l)}) < \mu_{\Sigma l}^0(T)$

trên đồ thị, μ = f(T) : đường biểu diễn $\mu_{\Sigma l}(T, x\Sigma(l))$ ở dưới đường biểu diễn $\mu_{\Sigma l}^0(T)$, còn các đường biểu diễn $\mu_{\Sigma k}(T)$ trùng nhau, từ đó $T_s^{'} > T_s$.

3) Ở $T_s^{'}$, $\mu_{\Sigma l}(T_s^{'}.x_\Sigma(l)) = \mu_{\Sigma h}(T_s^{'})$.

Vì $p^*(B) = 0$, $p(\Sigma) = 1,0 bar$

Từ đó : $\mu_{\Sigma h}(T_s) = \mu_{\Sigma h}^0(T_s)$;

còn : $\mu_{\Sigma l}^0(T_s^{'}) + R.T_s^{'}\ln x_\Sigma(l) = \mu_{\Sigma h}^0(T_s^{'})$

Từ đó : $R.T_s^{'}\ln x_\Sigma(l) = \mu_{\Sigma h}^0(T_s^{'}) - \mu_{\Sigma l}^0(T_s^{'})$

Tức là : $R.T_s^{'}\ln x_\Sigma(l) = \Delta_s G^0(T_s^{'})$,

còn : $$R.\ln x_\Sigma(l) = \frac{\Delta_s G^0(T_s^{'})}{T_s^{'}}$$

Theo hệ thức Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta_{pu}G^0}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_{pu}H^0}{T^2},$$

có : $$\frac{dR\ln x_\Sigma(l)}{dT_s^{'}} = -\frac{\Delta_s H^0(T_s^{'})}{T_s^{'2}}$$

Tách các biến số, coi $\Delta_{pu}H^0$ là không đổi, làm tích phân giữa $T_s(x_\Sigma(l) = 1)$ và $T_s^{'}(x_\Sigma(l) < 1)$,

có $$\ln x_\Sigma(l) = \frac{\Delta_s H^0(T_s^{'})}{R}.\left(\frac{1}{T_s^{'}} - \frac{1}{T_s}\right)$$

4) $\ln x_\Sigma(l) = -0,0683$, từ đó $x_B(l) = 6,60.10^{-2}$

$$x_B(l) = \frac{n_B(l)}{n_B(l) + n_\Sigma(l)} = \frac{m_B.M_\Sigma}{m_B.M_\Sigma + m_\Sigma.M_B}$$

từ đó $M_B = \dfrac{m_B . M_{\Sigma} . (1 - x_B(l))}{m_{\Sigma} . x_B(l)} \approx 152 g.mol^{-1}$.

6.1.a) *Đơn chất :* chất được tạo thành bởi một nguyên tố.

b) *Hợp chất :* chất được tạo thành bởi ít nhất hai nguyên tố.

c) *Chất nguyên chất :* chất được tạo thành bởi chỉ một cấu tử hóa học.

d) *Hỗn hợp :* hệ được tạo thành bởi ít nhất hai cấu tử hóa học.

e) *Hợp chất xác định :* hợp chất chỉ tồn tại ở trạng thái rắn và hoạt động khi đó như một chất nguyên chất.

f) *Hỗn hợp cutecti :* hỗn hợp của hai cấu tử, trộn lẫn được ở trạng thái lỏng và không trộn lẫn ở trạng thái rắn, được lấy theo các tỉ lệ sao cho sự chuyển pha của hỗn hợp tiến hành ở nhiệt độ không đổi.

6.2.1) Với w(Ni) = 1,0, $\theta_{nc}(Ni) = 1450°C$

với w(Ni) = 0, $\theta_{nc}(Cu) \approx 1080°C$

2) 1. đường liquidus ; 2 đường solidus

I : dung dịch lỏng của Cu và Ni : φ = 1 , v = 2

II : hai hỗn hợp của Cu và của Ni, một rắn và một lỏng : φ = 2 , v = 1.

III : dung dịch rắn của Cu và Ni : φ = 1 , v = 2

3) a) $w_{Ni}(l) = 0,20$; $w_{Cu}(l) \approx 0,80$.

Tinh thể đầu tiên $w_{Ni}(r) = 0,42$.

b) Giọt cuối cùng biến mất $w_{Ni}(l) = 0,06$.

4) a) $W_{Cu}(l) = \dfrac{M_{Cu}.x_{Cu}}{(M_{Cu} - M_{Ni}).x_{Cu} + M_{Ni}} \approx 0,42$

Từ đó : $w_{Ni}(l) = 0,58$

b) $\theta_{rd} = 1350°C$ với tinh thể đầu tiên xuất hiện.

c) $w_{Ni}(l) = 0,37$ và $\theta_{rc} \approx 1280°C$ với sự hóa rắn của giọt cuối cùng.

6.3. 1) a) $\theta_{rd} = 410°C$; $\theta_{rc} = 285°C$

b) $w_{Bi}(r) = 0,67$ đối với tinh thể đầu tiên được tạo thành.

c) $w_{Bi}(l) \approx 0,07$ đối với giọt cuối cùng hóa rắn.

2) a) $x_{Sn}(l) = \dfrac{M_{Bi}.w_{Sn}}{(M_{Bi} - M_{Sn}).w_{Sn} + M_{Sn}} \approx 0,59$,

từ đó : $x_{Bi}(l) = 0,41$.

b) $\theta_{rd} = 455°C$; $\theta_{rc} = 310°C$

c) $x_{Bi}(l) \approx 0,12$ đối với giọt cuối cùng hóa rắn.

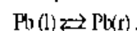
3) Với hai đường làm nguội : hai điểm thay đổi độ dốc ở các nhiệt độ đã chỉ ra ở 1) a) và ở 2) b). Về dạng của các đồ thị, *xem* giáo trình, *tư liệu* 6b.

6.4.1) E : điểm đẳng phí ; $w_{Sb}(E) = 0,12$;

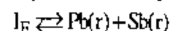
$\theta(E) = 250°C$, *xem* giáo trình § 3.1.

2) I : chất lỏng (Sb, Pb) ; II : chất lỏng (Sb, Pb) và Pb rắn ; III : chất lỏng (Sb, Pb) và Sb rắn ; IV : Sb và Pb rắn và không thể trộn lẫn.

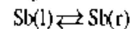
3) M_1 : đoạn nằm ngang duy nhất ở 327 °C ;


$Pb(l) \rightleftarrows Pb(r)$.

M_3 : đoạn nằm ngang duy nhất ở 250 °C ;


$l_E \rightleftarrows Pb(r) + Sb(r)$

M_5 : đoạn nằm ngang duy nhất ở 631 °C ;


$Sb(l) \rightleftarrows Sb(r)$

M_2 : thay đổi độ dốc ở 300 °C, đoạn nằm ngang ở 250 °C.

Với $250° < \theta \le 300°C$, $l \rightleftarrows Pb(r)$

Với $\theta = 250°C$, $l_E \rightleftarrows Pb(r) + Sb(r)$

M_4 thay đổi của độ dốc ở 485 °C, đoạn nằm ngang ở 250 °C.

Với $250°C < \theta \le 485°C$, $l \rightleftarrows Sb(r)$

Với $\theta = 250°C$, $l_E \rightleftarrows Pb(r) + Sb(r)$.

Về dạng các đồ thị, *xem* giáo trình *tư liệu* 18b.

4) a) $w(Sb) = \dfrac{m(Sb)}{m} = 0,60$

b) $\theta_{rd} = 530°C$

c) Ở 400 °C, $w_{Sb}(l) = 0,33$ và $w_{Sb}(r) = 1,0$;

$m_l = \dfrac{w_{Sb}(r) - w(Sb)}{w_{Sb}(r) - w_{Sb}(l)}.m = 11,9g$ và

$m_r = 81,g$

Trong pha rắn, có 8,1g antimoan ; trong pha lỏng, có 3,9g antimoan và 0,8g chì.

5) a) Điểm giao của đường đẳng nhiệt qua M_4 và đường liquidus $w_{Sb}(l) = 0,65$, tức là điểm M_4'.

b) $w'_{Sb}(l) = \dfrac{m'(Sb)}{m'(Sb) + m(Pb)} = w'$.

Ở M_4.m(Sb) = m(Pb) = 30,0g.

Từ đó : $m'(Sb) = \dfrac{w'.m(Pb)}{(1 - w')} \approx 55,7g$

$m_{thêm} = 25,7g$

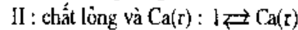
6.5.1) $w_{Mg}(C) = 0,55$ và $\theta_C \approx 730°C$;

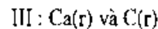
$x_{Mg}(C) = \dfrac{M_{Ca}.w_{Mg}}{(M_{Ca} - M_{Mg}).w_{Mg} + M_{Mg}} \approx 0,67$

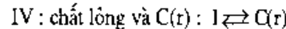
$x_{Ca}(C) \approx 0,33$, từ đó có công thức Mg_2Ca

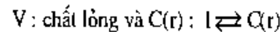
v(C) = 3 − 1 − 1 + 1 − 2 = 0 . C là không đổi.

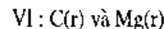
2) I : hỗn hợp lỏng của canxi và magie

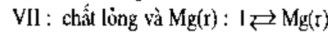

II : chất lỏng và Ca(r) : $l \rightleftarrows Ca(r)$


III : Ca(r) và C(r)


IV : chất lỏng và C(r) : $l \rightleftarrows C(r)$


V : chất lỏng và C(r) : $l \rightleftarrows C(r)$


VI : C(r) và Mg(r)


VII : chất lỏng và Mg(r) : $l \rightleftarrows Mg(r)$

3) M_1 : thay đổi độ dốc ở 650 °C, sau đó đoạn nằm ngang ở 470 °C.

M_2 : đoạn nằm ngang ở 470 °C.

M_3 : thay đổi độ dốc ở 665 °C, sau đó đoạn nằm ngang ở 470 °C.

M_4 : đoạn nằm ngang ở 730 °C.

M_5 : thay đổi độ dốc ở 680 °C, sau đó đoạn nằm ngang ở 525 °C.

M_6 : đoạn nằm ngang ở 525 °C.

M_7 : thay đổi độ dốc ở 590 °C, sau đó đoạn nằm ngang ở 525 °C.

Về dạng của các đồ thị, *xem* giáo trình, *tư liệu* 22.

4) a) Ở 600 °C, $w_{Mg}(l) = 0,78$

và $w_{Mg}(C) = 0,55$

$m_l = \dfrac{w(Mg) - w_{Mg}(c)}{w_{Mg}(l) - w_{Mg}(c)}.m \approx 65g$ và $m_r \approx 35g$

Trong pha rắn, chỉ có Mg_2Ca, $n_{Mg_2Ca(r)} = 0,395$ mol chứa 15,8g canxi hóa hợp với 19,2g magie.

Pha lỏng hợp thành bởi 14,2g canxi và 50,8g magie (ta lại thấy như vậy $w_{Mg}(l) = 0,78$).

b) Ở 400 °C, hệ là rắn hoàn toàn ; canxi là hoàn toàn trong C(r).

n(Ca) = 0,748 mol, từ đó $m_C(r) = n(Ca).M(C)$

tức là $m_C(r) = 66,4g$ và $m_{Mg}(r) = 33,6g$

6.6.1) $w(C)_{fo} \approx 0,49$; $\theta(C) \approx 1°C$

$w(C)_{fo} \approx 0,5$, từ đó hợp chất xác định C :


$HCOOH, HCONH_2$.

2) $w_{fo}(l) = 0,20$: các tinh thể của axit fomic ;

$w_{fo}(l) = 0,40$: các tinh thể hợp chất xác định;

$w_{fo}(l) = 0,85$: các tinh thể fomamit.

3) a) Ở -10 °C, và $w_{fo}(l) = 0,71$ và $w_{fo}(r) = 0,49$; các tinh thể của C và chất lỏng.

$m_l = \dfrac{W(fo) - W_{fo}(C)}{W_{fo}(l) - W_{fo}(C)}.m \approx 14,5g$

và m(r) ≈ 5,5g

Chất rắn là hợp chất xác định C nguyên chất ; chất lỏng là một hỗn hợp của 10,3g fomamid và 4,2g axit fomic (các khối lượng được tính nhờ vào m_l và $w_{fo}(l)$).

b) Ở -25 °C, các tinh thể của C và các tinh thể fomamit :

$m(fo) = \dfrac{w(fo) - w_{fo}(C)}{w_{fo}(fo) - w_{fo}(C)}.m \approx 6,2g$

và m(C) ≈ 13,8g

Ta cũng có thể viết : $n(C) = n_{HCOOH}(C)$

Từ đó : $m(C) = \dfrac{m(HCOOH)}{M(HCOOH)}.M(C)$

và m(fo) = m - m(C)

4) Trên giản đồ, với $\theta = -5°C$, w(fo) = 0,93 tức là 7% là tạp chất.

6.7.1) Ở C, $x(H_2O) = 0,33$; $x(NH_3) = 0,67$

từ đó : $H_C : [H_2O, 2NH_3]$

Ở D, $x(H_2O) = x(NH_3) = 0,50$, từ đó :

$H_D : [H_2O, NH_3]$

2) I : l(H_2O và NH_3) ; II : $NH_3(r) + l$;

III : $H_C(r) + NH_3(r)$; IV : $H_C(r) + l$;

V : $H_C(r) + l$; VI : $H_C(r) + H_D(r)$;

VII : $H_D(r) + l$; VIII : $H_D(r) + l$;

IX : $H_D(r) + H_2O(r)$; X : $H_2O(r) + l$.

3) $\nu_D = 3 - 1 - 1 + 1 + 2 = 0$, không bất biến

$\nu_E = 3 - 1 - 0 + 1 - 3 = 0$, không bất biến

$\nu_F = 2 - 0 - 0 + 1 - 2 = 1$, khi cố định T, p không phải là yếu tố cân bằng, tất cả được xác định ;

$V_G = 1 - 0 - 0 + 1 - 2 = 0$, p được cố định, T được áp đặt, G tương ứng với một chất nguyên chất.

4) a) Thay đổi độ dốc ở $\theta \approx -54^oC$, sau đó đoạn nằm ngang ở -125^oC (*xem* giáo trình, *tư liệu* 18 điểm M^o hoặc M_0).

b) $m = n_e.M_e + n_a M_a$. Từ đó $n_e = \dfrac{m}{\dfrac{n_a}{n_e}.M_a + M_e}$

tức là : $n_e = 44,94mol$ và $n_a = 11,24mol$.

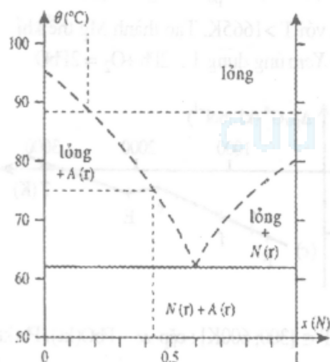
Ở -196^oC, hệ gồm nước ở thể rắn và H_D rắn, amoniac nằm hoàn toàn trong H_D từ đó :

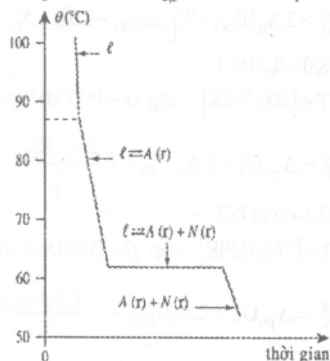
$n(H_D) = n_0(NH_3)$

và $m(H_D) = n_o(NH_3).M(H_D)$

tức là : $m_{H_D}(r) = 393,4g$ và $m_{H_2O}(r) = 606,6g$.

6.8.1) và 2)





3) a) $x(N) = \dfrac{n(N)}{n(N) + n(A)} = \dfrac{0,078}{0,356} = 0,22$

$\theta_{rđ} \approx 88^oC$

b) *xem* đồ thị.

c) Ở 75^oC, $x_N(l) \approx 0,42$;

$m_A(r) = \dfrac{x_N(l) - x(N)}{x_N(l) - 0}.n.M(A) \approx 24,4g$ A rắn,

có 25,6 lỏng tức là 10,8 g N lỏng và 14,8 g A lỏng.

Ở 50^oC, hệ là hoàn toàn rắn và hợp thành 10g N (r) và 40g A (rắn).

6.9.1) $\rho = \dfrac{Z.M}{N_A.a^3}$ với Z = 4 và $r = \dfrac{a + \sqrt{2}}{4}$

có : $r_{Ag} = 144pm$ và $r_{Au} = 144pm$.

Hai kim loại có cùng bán kính và kết tinh trong cùng hệ, từ đó có khả năng tạo thành dung dịch rắn thay thế.

2) a) $\theta_{rđ} \approx 1018^oC$

b) Ở 1010^0C, $w_{Au}(l) = 0,45$; $w_{Au}(r) = 0,59$.

$m_l = \dfrac{w_{Au}(r) - w(Au)}{w_{Au}(r) - w_{Au}(l)}.m \approx 32g$ và $m_r \approx 18g$

Trong pha lỏng : $m_{Au}(l) = 14,4g$, $m_{Ag}(l) = 17,6g$

Trong pha rắn : $m_{Au}(r) = 10,6g$; $m_{Ag}(r) \approx 7,4g$

3) a) w(Au) = 0,89 , từ đó w (Ag) = 0,11.

b) $x(Au) = \dfrac{M_{Ag}.w_{Au}}{(M_{Ag} - M_{Au}).w_{Au} + M_{Ag}} \approx 0,63$

x (Ag) = 0,37.

c) Vì $r_{Ag} = r_{Au}$, $a' = a_{Ag} = a_{Au} \approx 408pm$.

$\rho = \dfrac{4.(x(Ag).M_{Ag} + x(Au).M_{Au})}{N_A.a'^3} \approx 16,1g.cm^{-3}$

6.10.1) $w(H_2O) = \dfrac{m(H_2O)}{m(H_2O) + m(HNO_3)}$

$= \dfrac{18.n}{18.n + 63}$

từ đó : $n = \dfrac{63.w(H_2O)}{18.(1 - w(H_2O))}$

$w(H_2O) = 0,222$, n = 1 : $[HNO_3, H_2O] : H_1$.

$w(H_2O) = 0,461$, n = 3 : $[HNO_3, 3H_2O] : H_2$.

2) I : lỏng (l); II : $HNO_3(r) + l$;

III : $HNO_3(r) + H_1(r)$ IV : $H_1(r) + l$;

V : $H_1(r) + l$; VI : $H_1(r) + H_2(r)$;

VII : $H_2(r) + l$; VIII : $H_2(r) + l$;

IX : $H_2(r) + H_2O(r)$; X : $H_2O(r) + l$.

3) a) $wH_2O = \dfrac{m - m(HNO_3)}{m}$

$= \dfrac{1266 - 8,44 \times 63}{1266}$, từ đó : $w(H_2O) = 0,58$.

Ở -26^oC, có sự xuất hiện các tinh thể đầu tiên của H_2, sau đó ở -44^oC có sự hình thành các tinh thể của H_2 và các tinh thể nước.

b) Với $\theta > -26^oC$, dung dịch lỏng.

Với $-26^oC \geq \theta > -44^oC$, sự tạo thành của $H_2(r)$.

Với $\theta = -44^oC$, l $\rightleftarrows$ $H_2(r) + H_2O(r)$

Với $\theta < -44^oC$, $H_2(r) + H_2O(r)$.

Về dạng của đồ thị, *xem* giáo trình, *tư liệu* 22.

c) Ở -35^oC, $w_{H_2O}(l) = 0,64$

và $w_{H_2O}(H_2) = 0,46$

$m_l = \dfrac{w(H_2O) - w_{H_2O}(H_2)}{w_{H_2O}(l) - w_{H_2O}(H_2)}.m \approx 844g$

và $m_r = 422g$.

Chất rắn chỉ hợp thành bởi hợp chất xác định H_2 .

Chất lỏng gồm 540g nước và 304g HNO_3 .

Ở -80^oC, hệ là rắn hoàn toàn, tất cả axit nitric ở trong H_2 .

từ đó $m(H_2) = n_0(HNO_3).M(H_2) = 987g$

và $m(H_2O) = 279g$

6.11.1) ■ $w_{Mg}(C) = 0,17$; $\theta_C = 820^oC$

$x_{Mg}(C) = \dfrac{M_{Cu}.w_{Mg}}{(M_{Cu} - M_{Mg}).w_{Mg} + M_{Mg}}$,

tức là $x_{Mg}(C) \approx 0,34$; $x_{Cu}(C) \approx 0,66$

từ đó có $MgCu_2$ ở C.

■ $w_{Mg}(D) = 0,43$; $\theta_D = 570^oC$;

$x_{Mg}(D) \approx 0,66$; $x_{Cu}(D) \approx 0,34$

từ đó có Mg_2Cu ở D.

2) I : Chất lỏng l ; II : Cu(r) + l ; III : Cu(r) + $MgCu_2$(r) ; IV và V : $MgCu_2$(r) + l ;

VI : $MgCu_2(r) + Mg_2Cu(r)$; VII + VIII: $Mg_2Cu(r) + l$; IX : $Mg_2Cu(r) + Mg(r)$;

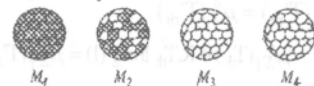
X : Mg(r) + l .

3)

mặt cắt cao



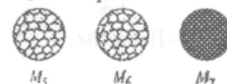
mặt cắt thấp



mặt cắt cao

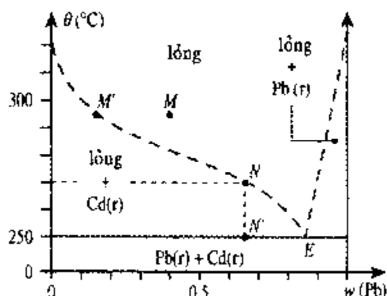


mặt cắt thấp



4) Hợp kim phải ở trong III, do đó tỉ lệ phần trăm khối lượng magie phải là dưới 17%

6.12.1)



2) $w_{Pb}(E) = 0,85$; $\theta(E) = 250^oC$;

3) a) $x(Pb) = x(Cd) = 0,5$

từ đó : $w(Pb) = \dfrac{M_{Pb}.x_{Pb}}{(M_{Pb} - M_{Cd}).x_{Pb} + M_{Cd}}$

tức là : $w(Pb) \approx 0,65$ và $w(Cd) \approx 0,35$.

b) $\theta_{rd} = 270^oC$: xuất hiện cadimi.

c) Cd chỉ kết tinh từ N đến N' với θ(N') = θ(E), nhưng θ(N') > θ(E) :

$$m_r = \frac{w_{Pb}(E) - w_{Pb}(M')}{w_{Pb}(E) - 0}.m \approx 235g$$

4) a) $w_{pb}(l) = w_{Pb}(M') = 0,15$

b) Lúc đầu, m (Pb) = 40g ; m (Cd) = 60g.

Ở M', $w_{Pb}(M') = \dfrac{m(Pb)}{m(Pb) + m'(Cd)}$;

từ đó m' (Cd) = $\dfrac{m(Pb).(1 - w_{Pb}(M'))}{w_{Pb}(M')} = 227g$

Đã phải cho thêm 167g cadimi nữa.

6.13.1) $\dfrac{d\mu^o_\Sigma(T)}{dT} = -S_m(\Sigma)$: đồ thị xem *tư liệu* 10, *chương* 11.

2) $\mu_{\Sigma_l}(T.x_\Sigma(l)) = \mu^o_{\Sigma_l}(T) + R.T\ln x_\Sigma(l)$

$\mu_{\Sigma_l}(T.z_\Sigma(l)) < \mu^o_{\Sigma_l}(T)$.

Trên đồ thị, μ= *f(T)* : đường biểu diễn $\mu_\Sigma(T.x_\Sigma(l))$ ở bên dưới đường biểu diễn $\mu^o_\Sigma(T)$, trong khi các đường biểu diễn $\mu_{\Sigma_r}(T)$ thì trùng nhau, từ đó $T'_{rh} < T_{rh}$.

3) Ở T'_{rh}, $\mu_{\Sigma l}(T'_{rh}.x_\Sigma(l)) = \mu_{\Sigma_r}(T'_{rh})$:

Σ và B là không trộn lẫn được ở trạng thái rắn :

$\mu_\Sigma(T'_{rh}) = \mu^o_\Sigma(T'_{rh})$.

Vậy : $\mu^o_{\Sigma l}(T'_{rh}) + R.T'_{rh}\ln x_\Sigma(l) = \mu^o_{\Sigma_r}(T'_{rh})$

từ đó : $R\ln x_\Sigma(l) = \dfrac{\mu^o_{\Sigma_r}(T'_{rh}) - \mu^o_{\Sigma l}(T'_{rh})}{T'_{rh}}$

tức là : $R\ln x_\Sigma(l) = -\dfrac{\Delta_{nc}G^o(T'_{rh})}{T'_{rh}}$

Theo hệ thức Gibbs - Helmholtz :

$$\frac{\partial\left(\dfrac{\Delta_{pu}G^o/T}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_{pu}H^o}{T^2}$$

có : $\dfrac{d(R\ln x_\Sigma(l))}{dT'_{rh}} = \dfrac{\Delta_{nc}H^o(T'_{rh})}{T'^2_{rh}}$

Tách các biến số, với việc coi là $\Delta_{nc}H^o(T'_{rh})$ là không đổi, làm tích phân $T_{rh}(x_\Sigma(l) = 1)$ với $T'_{rh}(x_\Sigma(l) < 1)$:

$$\ln x_\Sigma(l) = -\frac{\Delta_{nc}H^o(T_{rh})}{R}.\left(\frac{1}{T'_{rh}} - \frac{1}{T_{rh}}\right)$$

4) $\dfrac{1}{T'_{rh}} = \dfrac{1}{T_{rh}} - \dfrac{R\ln x_\Sigma(l)}{\Delta_{nc}H^o(T_{rh})}$

$x_\Sigma(l) = 0,91$ và $T'_{rh} = 284,0K$

tức là $\theta = 11,0^oC$ từ đó có sự giảm $5,6^oC$.

7.1.1 a) Các đại lượng của phản ứng

$\Delta_{pu}X_i(T^o)$, $(X = H, S, C_p$; $T^o = 298K)$

$\Delta_{pu}X^o_1(T^o) = 2.X^o_{CO}(T^o) - 2.X^o_C(T^o) - X^o_{O_2}(T^o)$

$\Delta_{pu}X^o_2(T^o) = X^o_{CO_2}(T^o) - X^o_C(T^o) - X^o_{O_2}(T)$

i	cặp oxi hóa - khử	$\Delta_{pu}H^o_i$ (T°) (kJ. mol⁻¹)	$\Delta_{pu}S^o_i$ (T°) (J. K⁻¹ .mol⁻¹)	$\Delta_{pu}C^o_{p,i}$ (T°) (J. K⁻¹ .mol⁻¹)
1	CO/C	- 221,0	178,8	6,6
2	CO_2/C	- 393,5	3,0	- 6,0

• Mô hình Ellingham :

$\Delta_{pu}G^o_{i.e}(T) = \Delta_{pu}H^o_i(T^o) - T.\Delta_{pu}S^o_i(T^o)$

• Trong trường hợp chung, sau tích phân (11.25) và (11.30), ở $\Delta_{pu}C^o_{p.i}$ không đổi :

$$\Delta_{pu}G^o_{i.g}(T) = \left[\Delta_{pu}H^o_i(T^o) - T^o.\Delta_{pu}C^o_{p.i}\right] - T.\left[\Delta_{pu}S^o_i(T^o) - \Delta_{pu}C^o_{p.i}(1 + \ln T) - \Delta_{pu}C^o_{p.i}.T.\ln T\right]$$

tức là : $\Delta_{pu}G^o_{i.g}(T) = a_i - b_i - c_i.T.\ln T$

i	$\Delta_{pu}a_i$ (kJ. mol⁻¹)	b_i (kJ.K⁻¹.mol⁻¹)	c_i (kJ.K⁻¹.mol⁻¹)
1	- 223,0	0,1346	0,0066
2	- 391,7	- 0,0432	- 0,0060

b) Dung sai của các kết quả :

$$\tau = \left[\frac{\Delta_{pu}G^o_{i.g} - \Delta_{pu}G^o_{i.e}}{\Delta_{pu}G^o_{i.g}}\right].100$$

i	$\Delta_{pu}G^o_{i.g}$ (1500)	$\Delta_{pu}G^o_{i.e}$ (1500)	τ	tính lượng hợp
1	- 497,3	- 489,2	1,6	có
2	- 261,1	-398,0	52,4	không

2) $\Delta_{pu}G^o_1(1000) = -403,2kJ.mol^{-1}$;

tức là $K^o_1 = 1,2.10^{21}$;

$\Delta_{pu}G^o_{2.g}(1000) = -307,1kJ.mol^{-1}$,

tức là $K^o_2 = 1,1.10^{16}$;

Các phản ứng là hoàn toàn , nhưng sự tạo thành CO là rất thuận lợi.

3) CO_2 bền nếu $\Delta_{pu}G^o_2(T) \le \Delta_{pu}G^o_1(T)$, tức là với $T \le 650K$ trong trường hợp chung với $T \le 981K$ trong mô hình Ellingham (xem *tư liệu* 21).

7.2.1) a) $\Delta_{pu}G^o_i = -R.T\ln K^o_i$;

$$\Delta_{pu}S^o_i = \frac{\Delta_{pu}H^o_i - \Delta_{pu}G^o_i}{T}$$

A.N. : $\Delta_{pu}G^o_1 = -400,2kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S^o_1 = 179,2J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}G^o_2 = -987,9kJ.mol^{-1}$;

$\Delta_{pu}S^o_2 = -237,1J.K^{-1}.mol^{-1}$

b) $\Delta_{pu}G^o_1(T) = -221,0 - 0,1792.T$;

$\Delta_{pu}G^o_2(T) = -1222 + 0,2371.T$

2) Ở T=1393 K 2Mg (l) = 2Mg (k) (4)

với (4) = (2) - (3)

Từ đó : $\Delta_{pu}H^o_4 = 260kJ.mol^{-1}$

$$\Delta_{pu}S^o_4 = \frac{\Delta_{pu}H^o_4}{T_h} = 186,6J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Vì : $\Delta_{pu}S^o_4 = \Delta_{pu}S^o_2 - \Delta_{pu}S^o_3$

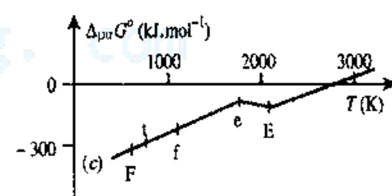
dẫn tới $\Delta_{pu}G^o_3 = -1225 + 0,4237.T(kJ.mol^{-1})$

3) Sự khử MgO bởi C nếu :

$\Delta_{pu}G^o(CO/C) < \Delta_{pu}G^o(MgO/Mg)$,

Tức là với T >1665K. Tạo thành Mg thể khí.

7.3.1) *Xem* ứng dụng 1 : $2Pb + O_2 = 2PbO$



• Với T ∈ [300; 600K] : cặp α – PbO(kt)/Pb(kt)

$\Delta_{pu}G^o_A = 2.\Delta_fH^o_{PbO} - T.\left[2S^o_{PbO} - 2S^o_{Pb} - S^o_{O_2}\right]$

$= -438,0 + 0,2016.T$

• Với T ∈ [600; 762K] : cặp α – PbO(kt)/Pb(l)

$\Delta_{pu}G^o_B = \Delta_{pu}G^o_A - 2.\Delta_{nc}H^o_{Pb} + T.\dfrac{2.\Delta_{nc}H^o_{Pb}}{T_F}$

$= -447,5 + 0,2175.T$

• Với T ∈ [762; 1159K] : cặp β – PbO(kt)/Pb(l)

$\Delta_{pu}G^o_C = \Delta_{pu}G^o_B + 2.\Delta_tH^o_{PbO} - T.\dfrac{2.\Delta_tH^o_{PbO}}{T_{tt}}$

$= -444,2 + 02131.T$

• Với $T \in [1159;1745K]$: cặp $PbO(l)/Pb(l)$

$$\Delta_{pu}G^o_D = \Delta_{pu}G^o_C - 2.\Delta_{nc}H^o_{PbO} - T.\frac{2.\Delta_{nc}H^o_{PbO}}{T_f}$$

$= -420,8 + 0,1929.T$

• Với $T \in [1745;2023K]$: cặp $PbO(k)/Pb(l)$

$$\Delta_{pu}G^o_E = \Delta_{pu}G^o_D + 2.\Delta_h H^o_{PbO} - T.\frac{2.\Delta_h H^o_{PbO}}{T_e}$$

$= 5,2 - 0,0512.T$

• Với $T > 2023K$: cặp $PbO(k) / Pb(k)$

$$\Delta_{pu}G^o_F = \Delta_{pu}G^o_E - 2.\Delta_h H^o_{Pb} + T.\frac{2.\Delta_{nc}H^o_{Pb}}{T_E}$$

$= -350,8 + 0,1248.T$

2) $\Delta_{pu}G_i(T) = \Delta_{pu}G^o_i(T) + R.T\ln Q$

$= \Delta_{pu}G^o_i(T) - R.T\ln p_{O_2}/p^o$

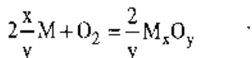
Phân hủy của PbO trong không khí ($p_{O_2} = 0,21bar$) nếu $\Delta_{pu}G_i > 0$.

Theo đồ thị : duy nhất nếu $\Delta_{pu}G^o_i = \Delta_{pu}G^o_F$

A.N : $-350,8 + 0,1248.T$

$-8,314.10^{-3}\ln 0,21.T > 0$, nếu $T > 2550K$

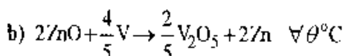
7.4.1) Các phương trình của sự tạo thành loại :



• $\Delta\nu_{khí} = -1$ với tất cả, trừ với CO/C ($\Delta\nu_{khí} = 1$) được biểu diễn bởi đường 4.

2) CaO/Ca (chất khử tốt hơn) : đường 8 ; CuO (chất oxi hóa tốt hơn)/Cu: đường 1.

3) a) 2 : NiO/Ni ; 3 : ZnO/Zn ; 5 : V_2O_5/V ; 6 : Al_2O_3/Al ; 7 : MgO/Mg.

b) 



đối với $\theta \geq 1900^oC$

7.5.1) Với cặp oxi hóa - khử Ox_i/Kh_i :

$$\Delta_{pu}G_i = \Delta_{pu}G^o_i + R.T\ln\frac{p^o}{p_{O_2}}$$

Từ đó : $p_{O_{2c.b}} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_i}{R.(\theta + 273)}$

2) Với $\theta = 1500^oC$ và $\Delta_{pu}G^o_1 \approx 0$

và $\Delta_{pu}G^o_5 \approx -460kJ.mol^{-1}$

Từ đó : $p_{am_{Cu}} = p_{O_2cb.1} = 1bar$,

$p_{am_V} = p_{O_2cb.5} = 3.10^{-14}bar$

3) Thêm đường $y = R.T\ln p_{O_2cb}/p^o = -0,1984.T$ vào đồ thị của bài tập 4. Sự oxi hóa kim loại M khi y ở bên trên đường $\Delta_{pu}G^o_i(M_xO_y/M)$.

Từ đó : sự oxi hóa Ni đối với $T \leq 1150K$, Zn với $T \leq 1450K$ và Mg với $T \leq 2250K$, không kể đến các thay đổi trạng thái. Các kết quả rõ ràng hơn có thể thu được từ *tư liệu* 13.

7.6.1) Theo (**VII.10**), sự oxi hóa nếu :

$$p_{O_2} \geq p_{O_2cb} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_i(T)}{R.T}$$

• Ở T = 500K , Zn(r) bị oxi hóa theo phương trình - cân bằng (A)

Từ đó : $p_{am500} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_A}{R.T}$

$= p^o.\exp\frac{-696,3 + 0,201.T}{R.T} = 5,3.10^{-63}bar$

• Ở T = 1000K , Zn(l) bị oxi hóa theo phương trình cân bằng (C).

Từ đó : $p_{am1000} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_C}{R.T}$

$= p^o.\exp\frac{-710,0 + 0,220.T}{R.T} = 2,5.10^{-26}bar$

• Ở T = 1500K , Zn(k) bị oxi hóa theo phương trình - cân bằng (E)

Từ đó : $p_{am1500} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_E}{R.T}$

$= p^o.\exp\frac{-939,6 + 0,415.T}{R.T} = 9,0.10^{-12}bar$

2) • Theo định nghĩa :

$\Delta_{pu}G^o_E(T_L) = R.T_L.\ln p_{O_2}/p^o$

Với $p_{O_2} = 1bar$, phải có $-939,6 + 0,415.T_L = 0$, tức là $T_L = 2265K$.

• Ở T = 2235K, $p_{am} = p^o.\exp\frac{\Delta_{pu}G^o_E}{R.T} = 0,52bar$, giá trị cao hơn $p_{O_2 khôngkhí} = 0,21bar$.

• Theo (**VII.9**), $\mathcal{A}(2235) < 0$; tiến triển chiều 2. Từ đó có sự khử oxit và sự giải phóng O_2 .

7.7.1) a) Sự oxi hóa magie : $2Mg + O_2 = 2MgO$

• Với $T \in [300;923K]$: cặp MgO(kt)/Mg(kt)

$$\Delta_{pu}G^o_A = 2.\Delta_{tt}H^o_{MgO} - T.\left[2S^o_{MgO} - 2S^o_{Mg} - S^o_{O_2}\right]$$

$= -1203 + 0,2164.T$

• Với $T \in (923;1393K)$: cặp MgO(kt)/Mg(l)

$$\Delta_{pu}G^o_B = \Delta_{pu}G^o_A - 2.\Delta_{nc}H^o_{Mg} + T.\frac{2.\Delta_{nc}H^o_{Mg}}{T_F}$$

$= -1221 + 0,2363.T$

• Với $T \in [1393;3075K]$: cặp MgO(kt)/Mg(k)

$$\Delta_{pu}G^o_C = \Delta_{pu}G^o_B - 2\Delta_h H^o_{Mg} + T.\frac{2.\Delta_h H^o_{Mg}}{T_E}$$

$= -1485 + 0,4256.T$

• Với $T > 3075K$: cặp MgO(l)/Mg(k)

$$\Delta_{pu}G^o_D = \Delta_{pu}G^o_C + 2\Delta_{nc}H^o_{MgO} - T.\frac{2.\Delta_{nc}H^o_{MgO}}{T_f}$$

$= -1470 + 0,4206.T$

b) Sự oxi hóa bo : $\frac{4}{3}B + O_2 = \frac{2}{3}B_2O_3$

• Với $T \in [300;723K]$: cặp $B_2O_3(kt)/B(kt)$

$$\Delta_{pu}G^o_{A'} = \frac{2}{3}.\Delta_{tt}H^o_{B_2O_3} - T.\left[\frac{4}{3}.S^o_{B_2O_3} - \frac{2}{3}.S^o_B - S^o_{O_2}\right]$$

$= -848,7 + 0,1769.T$

• Với $T \in [723;2313K]$: cặp $B_2O_3(l)/B(kt)$

$$\Delta_{pu}G^o_{B'} = \Delta_{pu}G^o_{A'} + \frac{2}{3}.\Delta_{nc}H^o_{B_2O_3} - T.\frac{2}{3}.\frac{\Delta_{nc}H^o_{B_2O_3}}{T_{f'}} = -833,9 + 0,1565.T$$

Với $T \in [2313 ; 2520K]$: cặp $B_2O_3(l)/B(l)$

$$\Delta_{pu}G^o_{C'} = \Delta_{pu}G^o_{B'} - \frac{4}{3}.\Delta_{nc}H^o_B + \frac{T.\frac{4}{3}.\Delta_{nc}H^o_B}{T_{F'}}$$

$= -855,1 + 0,1657.T$

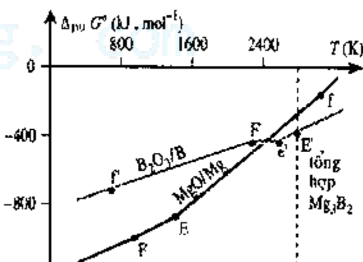
• Với $T \in [2520;2800K]$: cặp $B_2O_3(k)/B(l)$

$$\Delta_{pu}G^o_{D'} = \Delta_{pu}G^o_{C'} + \frac{2}{3}.\Delta_h H^o_{B_2O_3} - T.\frac{\frac{2}{3}.\Delta_h H^o_{B_2O_3}}{T_{e'}} = -701,7 + 0,1048.T$$

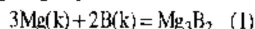
• Với $T > 2800K$: cặp $B_2O_3(k)/B(k)$

$$\Delta_{pu}G^o_{E'} = \Delta_{pu}G^o_{D'} - \frac{4}{3}.\Delta_h H^o_B + T.\frac{\frac{4}{3}.\Delta_h H^o_B}{T_{E'}}$$

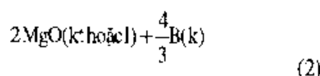
$= -1120 + 0,2542.T$



2) Phản ứng tổng hợp :

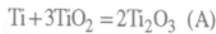


Phải là $T > T_{E'}$ để có hai đơn chất thể khí. Bo khi đó là chất khử tốt hơn magie, từ đó có phương trình - cân bằng của sự khử trước tiên :



B thừa trong (2) để cho (1) có thể thực hiện được.

7.8.1) Phương trình - cân bằng :


$$Ti + 3TiO_2 = 2Ti_2O_3 \quad (A)$$

Phản ứng độc lập của áp suất, có biến độ :

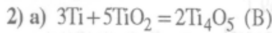
$\nu_A = n - r - q + a - \varphi = 3 - 1 - 0 + 1 - \varphi = 3 \geq 0$

Nếu T là cố định, $\varphi \leq 2$; (A) không phải là cân bằng

$\Delta_{pu}G_A = \Delta_{pu}G_A^o = \Delta_{pu}H_A^o(T^o)$

$-T.\Delta_{pu}S_A^o(T^o) = -373,5 + 0,0239.T$

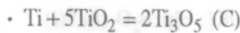
Ở $T^o = 1300K$, $\Delta_{pu}G_A = -342,4 kJ.mol^{-1}$: phản ứng tự nhiên chiều 1


2) a) $3Ti + 5TiO_2 = 2Ti_4O_5 \quad (B)$

$\Delta_{pu}G_B = \Delta_{pu}G_B^o = \Delta_{pu}H_B^o(T^o)$

$-T.\Delta_{pu}S_B^o(T^o) = 303,5 - 0,0647.T$

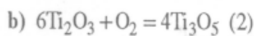
Ở $T^o = 1300K$, $\Delta_{pu}G_B = 219,4 kJ.mol^{-1}$; Ti_4O_5 không tạo thành.


· $Ti + 5TiO_2 = 2Ti_3O_5 \quad (C)$

$\Delta_{pu}G_C = \Delta_{pu}G_C^o = \Delta_{pu}H_C^o(T^o)$

$-T.\Delta_{pu}S_C^o(T^o) = -470,5 + 0,0235.T$

Ở $T^o = 1300K$, $\Delta_{pu}G_C = -440,0 kJ.mol^{-1}$. Có sự tạo thành Ti_3O_5.


b) $6Ti_2O_3 + O_2 = 4Ti_3O_5 \quad (2)$

$\Delta_{pu}G_2^o = \Delta_{pu}H_2^o(T^o) - T.\Delta_{pu}S_2^o(T^o)$

$= -710,0 + 0,1606.T$

Từ đó : $p_{O_2 cb,2} = \exp\left(\frac{\Delta_{pu}G_2^o}{R.T}\right)$

$= 7,2.10^{-21}$ bar ở $T^o = 1300K$.

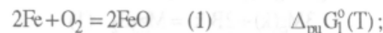
Áp suất thực của oxi được cho bởi định luật Dalton trong giả thuyết về các khí lí tưởng :

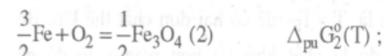
$p_{O_2,c} = x_{O_2} \cdot p_c = x_{O_2} \cdot p_d \cdot \frac{T_c}{T_d}$

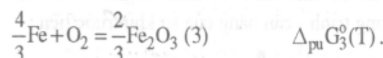
$= 0,21 \times 1,5.10^{-4} \times \frac{1300}{300} = 1,4.10^{-4}$ bar

Từ đó : $\mathcal{A}_2(1300) = R.T\ln\frac{p_{O_2c}}{p_{O_2cb}} > 0$. Chiều 1 đối với phản ứng (2) và Ti_3O_5 là kết quả của sự oxi hóa riêng phần của Ti_2O_3 .

7.9.1) Các phản ứng oxi hóa sắt :


$2Fe + O_2 = 2FeO \quad (1) \qquad \Delta_{pu}G_1^o(T)$;


$\frac{3}{2}Fe + O_2 = \frac{1}{2}Fe_3O_4 \quad (2) \qquad \Delta_{pu}G_2^o(T)$;

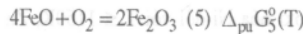

$\frac{4}{3}Fe + O_2 = \frac{2}{3}Fe_2O_3 \quad (3) \qquad \Delta_{pu}G_3^o(T)$.

· Các phản ứng oxi hóa các oxit sắt

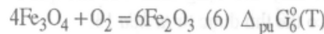

$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4 \quad (4) \qquad \Delta_{pu}G_4^o(T)$

$\Delta_{pu}G_4^o(T) = 4.\Delta_{pu}G_2^o(T) - 3.\Delta_{pu}G_1^o(T)$

$= -624300 + 250,3.T$


$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3 \quad (5) \quad \Delta_{pu}G_5^o(T)$

$\Delta_{pu}G_5^o(T) = -584400 + 260,7.T$

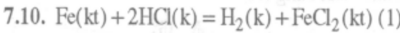

$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3 \quad (6) \quad \Delta_{pu}G_6^o(T)$

$\Delta_{pu}G_6^o(T) = -504600 + 281,5.T$

2) *Xem* § 3.3.4.2 và *tư liệu* 25.

Tọa độ của điểm ba T = 843,5K ;

$\Delta_{pu}G^o = -413200 J.mol^{-1}$


7.10. $Fe(kt) + 2HCl(k) = H_2(k) + FeCl_2(kt) \quad (1)$

Biểu thức của etanpi tự do :

$$\Delta_{pu}G_1 = \sum_i \nu_i \cdot \left[\mu_i^0 + R.T\ln x_i \cdot \frac{p^o}{p}\right]$$

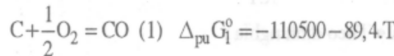
$$= \Delta_{pu}G_1^o + R.T\ln\left[\frac{x_{H_2}}{x_{HCl^2}} \cdot \frac{p^o}{p}\right] = 3,57 kJ.mol^{-1}$$

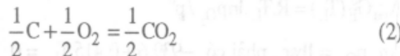
$\Delta_{pu}G_1 > 0$; không có sự tấn công của sắt.

7.11.1.a) $C_i \equiv \Delta_{pu}G_i^o$ và $A_i \equiv \Delta_{pu}H_i^o$ tính bằng $J.mol^{-1}$;

$B_i = -\Delta_{pu}S_i^o$ tính bằng $J.K^{-1}.mol^{-1}$

b) So sánh $\Delta_{pu}H^o(H_2O/H_2)$ với $\Delta_{tt}H^o(H_2O)$ chỉ ra rằng các phản ứng Ellingham ở đây là như $v_{O_2} = -\frac{1}{2}$. Từ đó :

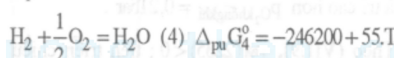

$C + \frac{1}{2}O_2 = CO \quad (1) \quad \Delta_{pu}G_1^o = -110500 - 89,4.T$

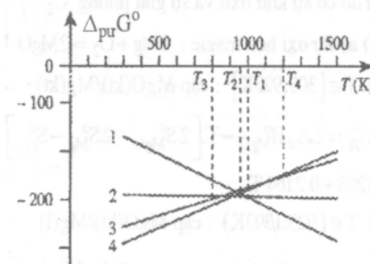

$\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}CO_2 \qquad (2)$

$\Delta_{pu}G_2^o = -196750 - 1,5.T$

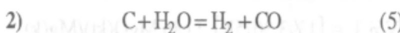

$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \qquad (3)$

$\Delta_{pu}G_3^o = -283000 + 86,4.T$

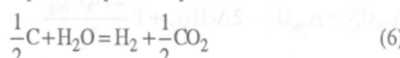

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \quad (4) \quad \Delta_{pu}G_4^o = -246200 + 55.T$



Sự oxi hóa cacbon thành CO nếu $\Delta_{pu}G_1^o < \Delta_{pu}G_2^o$, tức là với $T > T_1 = 981K$


2) $C + H_2O = H_2 + CO \qquad (5)$

$\Delta_{pu}G_5^o = \Delta_{pu}G_1^o - \Delta_{pu}G_4^o$

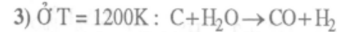

$\frac{1}{2}C + H_2O = H_2 + \frac{1}{2}CO_2 \qquad (6)$

$\Delta_{pu}G_6^o = \Delta_{pu}G_2^o - \Delta_{pu}G_4^o$

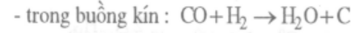
· Sự khử H_2O thành CO nếu $\Delta_{pu}G_5^o < 0$ (tức là $T > T_2 = 940K$) và nếu $T > T_1$.

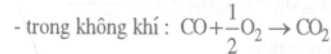
Từ đó T > 981K.

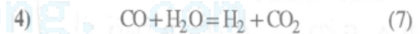
· Sự khử H_2O thành CO_2 nếu $\Delta_{pu}G_6^o < 0$ (tức là $T > T_3 = 875K$) và nếu $T < T_1$. Từ đó $T \in]875; 981K[$


3) Ở T = 1200K : $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Bằng sự tôi (T = 300K) , làm bền CO giả bền. Chất này sau đó chuyển hóa (các phản ứng chậm) theo :


- trong buồng kín : $CO + H_2 \rightarrow H_2O + C$

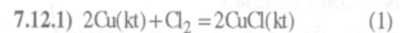

- trong không khí : $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$


4) $CO + H_2O = H_2 + CO_2 \qquad (7)$

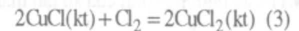
$\Delta_{pu}G_7^o = \Delta_{pu}G_3^o - \Delta_{pu}G_4^o$

Phản ứng tiến triển theo chiều 1 với $\Delta_{pu}G_7^o < 0$, tức là với $T < T_4 = 1172K$

Từ đó : CO là chất khử tốt hơn H_2 đối với $T < T_4$, không tốt bằng đối với $T > T_4$


7.12.1) $2Cu(kt) + Cl_2 = 2CuCl(kt) \qquad (1)$


$Cu(kt) + Cl_2 = CuCl_2(kt) \qquad (2)$


$2CuCl(kt) + Cl_2 = 2CuCl_2(kt) \quad (3)$

Trong ba trường hợp :

$v = n - r - q + a - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$

Các cân bằng được xác định bởi Van't Hoff

2) $\mathcal{A}_i(T) = -\Delta_{pu}G_i(T) = -\Delta_{pu}H_i^o(T^o)$

$+T.\Delta_{pu}S_i^o(T^o) + R.T.\ln\frac{p_{Cl_2}}{p^o}$

· CuCl / Cu :

$\mathcal{A}_1(T) = 274,4 - 0,1168.T + R.T\ln\frac{p_{Cl_2}}{p^o}$

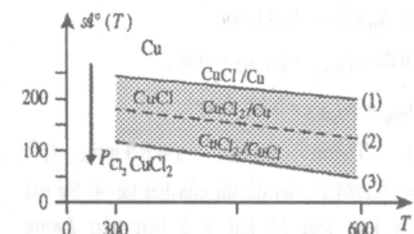
· $CuCl_2$ / Cu :

$\mathcal{A}_2(T) = 220,1 - 0,148.T + R.T\ln\frac{P_{Cl_2}}{p^o}$

· $CuCl_2$ / CuCl :

$\mathcal{A}_3(T) = 165,8 - 0,1792.T + R.T\ln\frac{P_{Cl_2}}{P^o}$

3) Cu bền ở phía trên của (1), $CuCl_2$ ở phía dưới của (3) và CuCl ở giữa (1) và (3). Đường (2) không tồn tại .



4) Với một cân bằng đã cho :

$$p_{am} = p_{Cl_2 cb} = \exp - \frac{\mathcal{A}_i^o}{R.T}$$

Cặp	$P_{am}(\theta = 25°C)$	$P_{am}(\theta = 400°C)$
CuCl/Cu	$1,0.10^{-42}$ bar	$6,3.10^{-16}$ bar
$CuCl_2$ / CuCl	$2,0.10^{-20}$ bar	$3,1.10^{-4}$ bar

5) Ở $T^o = 353K$,

$$\mathcal{A}(T^o) = \mathcal{A}^o(T^o) + R.T^o \ln \frac{p_{Cl_2}}{p^o}.$$

$\mathcal{A}_1(T^o) = 222,9 kJ.mol^{-1} > 0$;

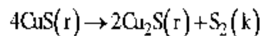
$\mathcal{A}_2(T^o) = 157,6 kJ.mol^{-1} > 0$.

Sự oxi hóa đồng sinh ra và dẫn đến $CuCl_2$.

7.13. 1) Theo *tư liệu* 27 :

. Với $T \geq 825K$: $2HgS(r) \rightarrow 2Hg(l) + S_2(k)$

. Với $T \geq 650K$:



$$4CuS(r) \rightarrow 2Cu_2S(r) + S_2(k)$$

Như vậy, chỉ có Hg(l) là có thể thu được.

2) a) • $CdS(r) + Fe(r) = FeS(r) + Cd(k)$ với $T \geq 1140K$.

• $Cu_2S(r) + Fe(r) = FeS(r) + 2Cu(r)$ với $T < 1080K$

. $HgS(r) + Fe(r) = FeS(r) + Hg$ với $T > 300K$ (Hg(k) nếu $T > T_E = 630K$)

. $PbS(r) + Fe(r) = FeS(r) + Pb$ với $T > 300K$ (Pb(l) nếu $T > T_F \approx 600K$)

. $ZnS(r) + Fe(r) = FeS(r) + Zn(k)$ với $T > 1300K$.

b) Sự khử chọn lọc : Tới 650-800K : Cu(r), Hg(k) và Pb(l), tới 1150-1200K : Cd(k), tới 1350K : Zn(k).

3) a) Theo *tư liệu* 13, Fe_2O_3 là oxit sắt bền dưới $P_{O_2} = 0,21bar$ giữa 600K và 900K.

. Với $M \neq Fe$: $2MS + 3O_2 = 2MO + 2SO_2$ (1) (M = Cd, Cu, Hg, Pb, Zn).

. Với M = Fe : $4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2$ (2)

b) $Cu_2S(r) + 2Cu_2O(r) = SO_2(k) + 6Cu(r)$ (1)

$PbS(r) + 2PbO(r) = SO_2(k) + 3Pb(l)$ (2)

. $\Delta_{pu}G_1^o = 109 - 0,139.T < 0$ với $T > 784K$;

. $\Delta_{pu}G_2^o = 272 - 0,238.T < 0$ với $T > 1143K$.

Chỉ có phản ứng (1) là tự nhiên trong thang nhiệt độ dự kiến.

7.14. 1). *Xem* §2.1. Khi không có sự thay đổi trạng thái, theo phép tính gần đúng Ellingham :

$\Delta_{pu}G^o(T) = a + b.T$.

. Ở 331°C, thăng hoa của muối clorua $ZrCl_4$.

Từ đó : $\Delta_t H^o_{ZrCl_4}(k) > \Delta_t H^o_{ZrCl_4}(r)$

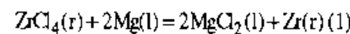
và $S^o_{ZrCl_4}(k) > S^o_{ZrCl_4}(r)$.

Như vậy có biến độ của $a = \sum \nu_i.\Delta_t H_i^o$ và của $b = -\sum \nu_i.S_i^o$ ở nhiệt độ này.

2) Entanpi của sự tạo thành chất B_i ở T :

$$\Delta_t H_i^o(T) = \Delta_t H_i^o(T^o) + \sum \Delta_t H_i^o$$

Với $\theta \in [708; 1000°C]$:



$$ZrCl_4(r) + 2Mg(l) = 2MgCl_2(l) + Zr(r) \ (1)$$

$$\Delta_{pu}H_1^o(T) = \Delta_t H_1^o(T) + 2.\Delta_{nc}H^o MgCl_2 - \Delta_{th}H^o ZrCl_4 - 2.\Delta_{nc}H^o Mg$$

$\Delta_{pu}H_1^o(T) = -339 kJ.mol^{-1}$. từ đó :

$\Delta_{pu}G_1^o(T) = -339 + 0,137.T$

A.N. : Ở T = 1073K,

$\Delta_{pu}G_1^o(1073) = -192 kJ.mol^{-1}$.

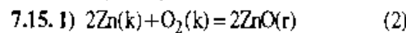
3) $\mathcal{A}(T) = -\Delta_r G(T) = -\Delta_{pu}G^o(T) - R.T \ln K_p$

$\mathcal{A}(T) = 339 - 0,137.T + R.T \ln p_{ZrCl_4}/p^o$

4) a) Với T = 1073K và $P_{ZrCl_4} = 0,1bar$;

$\mathcal{A}(T) = 171,5 kJ.mol^1 > 0$

b) Phản ứng toàn phần.



7.15. 1) $2Zn(k) + O_2(k) = 2ZnO(r)$ (2)

Ở cân bằng : $K_2^o(T) = \exp - \frac{\Delta_{pu}G_2^o(T)}{R.T}$.

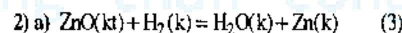
Từ đó, với T = 1200K :

$$K_2^o(T) = \frac{p^{o3}}{p_{O_2}.p_{Zn}^2} = 1,74.10^{19}$$

Sự phân nhiệt của ZnO, từ đó $p_{Zn} = 2.p_{O_2}$.

$$p_{Zn} = p^o \sqrt[3]{\frac{2}{K_2^o}} = 4,9.10^{-7} bar;$$

$p_{O_2} = 2,4.10^{-7}$ bar.



2) a) $ZnO(kt) + H_2(k) = H_2O(k) + Zn(k)$ (3)

$$\Delta_{pu}G_3^o(T) = 1/2.\left[\Delta_{pu}G_1^o(T) - \Delta_{pu}G_2^o(T)\right]$$

$= 224 - 0,152.T$

Với $T = T_i, \Delta_{pu}G_3^o(T_i) = 0$

tức là $T_i = 1474K$.

b) $\Delta_{pu}G_3(T) = \Delta_{pu}G_3^o(T^o) + R.T \ln K_3^o = 0$.

Với T = T' :

$224 - 0,152.T' + (8,314.10^{-3} \ln 15).T' = 0$,

tức là : T = 1730K.

3) Khi cân bằng (3) được thực hiện, $p_{Zn} = p_{H_2O} = x$ và $p_{H_2} = p - 2.x$.

Từ đó : $K_3^o = \frac{x^2}{p - 2.x} = \frac{x^2}{1 - 2.x}$, tức là :

$P_{Zn} = P_{H_2O} = 0,492bar$; $P_{H_2} = 0,016bar$.

4) a)

	$ZnO(kt)+$	$H_2(k) =$	$H_2O(k)+$	$Zn(k)$	
lượng được đưa vào	n^o_{ZnO}	2	0	0	$n_T^o(\text{khí}) = 2$
lượng cuối cùng	$n^o_{ZnO} - \xi$	$2 - \xi$	ξ	ξ	$n_T = 2 + \xi$
áp suất p_i	–	$\frac{2-\xi}{2+\xi}.p$	$\frac{\xi}{2+\xi}.p$	$\frac{\xi}{2+\xi}.p$	

Từ đó : $K_P = \frac{\xi^2}{(2-\xi).(2+\xi)}.\frac{p}{p^o}$

$$= \frac{\xi^2}{2-\xi}.\frac{p}{(2+\xi).p^o} = \frac{\xi^2}{2-\xi}.\frac{R.T'}{V.p^o}$$

A.N. : $\frac{R.T'}{V.p^o} = \frac{8,314 \times 1730}{10^{-2} \times 10^5} = 14,38$;

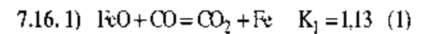
$K_p(T') = 15$

tức là : $\xi = 1,014mol$, để cho

$n_T = 3,014mol$ và $p = n_T.\frac{R.T'}{V} = 43,4bar$.

b) Phải có $n^o_{ZnO} \geq \xi$, từ đó :

$m_{min} \geq \xi.M_{ZnO} = 1,014 \times 81,3 = 82,5g$



7.16. 1) $FeO + CO = CO_2 + Fe$ $K_1 = 1,13$ (1)



$2CO = CO_2 + C$ $K_2 = 2,00$ (2)

Khi đạt tới cân bằng của hệ, hai hằng số đồng thời được thỏa mãn

$$K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}; K_2 = \frac{P_{CO_2}.p^o}{P_{CO}^2}.$$

Từ đó : $\frac{K_1}{K_2} = \frac{P_{CO}}{p^o} = n_{CO}.\frac{R.T}{V.p^o}$

Tức là : $n_{CO} = \frac{K_1}{K_2}.\frac{V.p^o}{R.T} = 7,15.10^{-2} mol$

Sau đó ta rút từ $K_1 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}}$, có :

$n_{CO_2} = K_1.n_{CO} = 8,08.10^{-2} mol(3)$

2) Sự bảo toàn C : $y = n_C + n_{CO} + n_{CO_2}$ (a)

Vì $n_C > 0$ ở cân bằng, có :

$y > n_{CO} + n_{CO_2} = 0,152mol$

. Sự bảo toàn O : $x + y = n_{FeO} + n_{CO} + 2n_{CO_2}$ (b),

với $n_{FeO} > 0$, dẫn đến :

$x + y > n_{CO} + 2nCO_2 = 0,233mol$.

. Sự bảo toàn Fe : $x = n_{Fe} + n_{FeO}$ (c)

Từ đó : Theo (b) :

$n_{Fe} = x - n_{FeO} = x - \left[x + y - n_{CO} - 2.n_{CO_2}\right]$

$n_{Fe} = n_{CO} + 2n_{CO_2} - y > 0$; tức là :

$y < n_{CO} + 2n_{CO_2} = 0,233mol$.

Từ đó, các điều kiện : $y \in]0,152; 0,233mol[$;

$x + y > 0,233$ mol

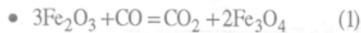
7.17. Với ba cân bằng, các hằng số có dạng :

$$K_i = \frac{(P_{CO_2})_i}{(P_{CO})_i} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_i = \frac{1}{y_i}$$

Các cân bằng là liên tiếp và tương ứng với các giá trị của y :

$y_1 = \frac{1}{K_1} = 0$; $y_2 = \frac{1}{K_2} = 0,25$;

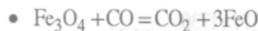
$y_3 = \frac{1}{K_3} = 1,25$



- $3Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2Fe_3O_4$ (1)

đầu	3	x	0	0
cuối	0	$x_1 - 1$	1	2

Phản ứng (1) kết thúc với $x_1 = 1$mol.

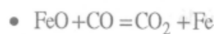


- $Fe_3O_4 + CO = CO_2 + 3FeO$

đầu	2	$x_2 - 1$	1	0
cuối	0	$x_3 - 3$	3	6

Từ $K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{x_2 - 1} = \frac{3}{x_3 - 3}$,

ta rút ra : $x_2 = 1,25$mol ; $x_3 = 3,75$mol .



- $FeO + CO = CO_2 + Fe$

đầu	6	$x_4 - 3$	3	0
cuối	0	$x_4 - 9$	9	6

Từ $K_3 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{3}{x_4 - 3} = \frac{9}{x_5 - 9}$,

ta rút ra : $x_4 = 6,75$mol ; $x_5 = 20,25$mol .

Từ đó các biểu thức của $y = f(x)$:

a) $x \le 1,00, y = 0$;

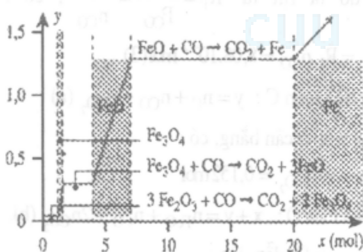
b) $x \in [1,00;1,25], y = x - 1$;

c) $x \in [1,25;3,75], y = 0,25$;

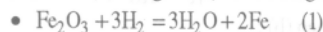
d) $x \in [3,75;6,75], y = 1/3.x - 1$;

e) $x \in [6,75;20,25], y = 1,25$;

f) $x > 20,25$, $y = 1/9.x - 1$.



7.18. 1) Ở vòng mở, các khí tạo thành được hút ra, sự khử tiến đến giai đoạn cuối cùng của nó :



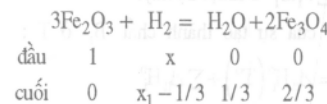
- $Fe_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + 2Fe$ (1)

đầu	1	x	0	0
cuối	0	$x - 3$	3	2

Từ đó : $x_{min} = 3$mol

2) a) Ở vòng kín, các cân bằng liên tiếp được thiết lập, với : $K_i^o = \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)_i = \frac{P - P_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{1-y}{y}$

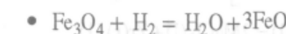
Từ đó $K_1 \to \infty$ với $y_1 = 0, K_2 = 2$ với $y_2 = 0,333$ và $K_3 = 0,5$ với $y_3 = 0,667$.



$3Fe_2O_3 + H_2 = H_2O + 2Fe_3O_4$

đầu	1	x	0	0
cuối	0	$x_1 - 1/3$	1/3	2/3

Kết thúc phản ứng (1) với $x_1 = 0,333$mol .

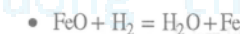


- $Fe_3O_4 + H_2 = H_2O + 3FeO$

đầu	$\frac{2}{3}$	$x_2 - \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	0
cuối	0	$x_3 - 1$	1	2

Từ $K_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1/3}{x_2 - 1/3} = \frac{1}{x_3 - 1}$,

có : $x_2 = 0,50$mol ; $x_3 = 1,50$mol



- $FeO + H_2 = H_2O + Fe$

đầu	2	$x_4 - 1$	1	0
cuối	0	$x_5 - 3$	3	2

Từ $K_3 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{x_4 - 1} = \frac{3}{x_5 - 3}$, dẫn đến : $x_4 = 3$mol ; $x_5 = 9$mol

Từ đó, ở vòng kín : $x'_{min} = 9$mol .

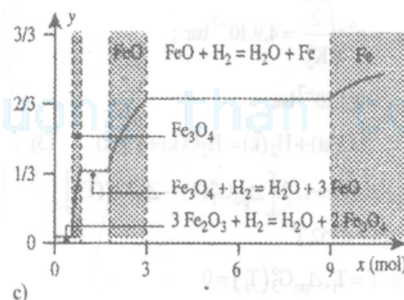
b) *a)* $x \le 0,333$ $y = 0$;

b) $x \in [0,333;0,5], y = \frac{x - \frac{1}{3}}{x}$;

c) $x \in [0,5;1,5], y = 0,333$;

d) $x \in [1,5;3], y = \frac{x-1}{x}$; *e)* $x \in [3;9], y = 0,667$;

f) $x > 9$, $y = \frac{x-3}{x}$.



c)

y	chất bền	f(x)	x
0,167	Fe_3O_4	$1 - \frac{1}{3.x}$	0,4
0,50	FeO	$1 - \frac{1}{x}$	2
0,75	Fe	$1 - \frac{3}{x}$	12

7.19. 1) $\Delta_{pu}G(T) = -481,3 + 0,1368.T$

2) $\Delta_{pu}G = \Delta_{pu}G^o + R.T\ln K^o$

$= \Delta_{pu}G^o - R.T\ln P_{Cl_2}/p^o$.

- Nếu $y = \Delta_{pu}G^o$, cân bằng giữa ba chất (Cl_2, Mn, $MnCl_2$)

- Nếu $y > \Delta_{pu}G^o$, vùng ổn định của $MnCl_2$ cùng tồn tại với Cl_2 .

- Nếu $y < \Delta_{pu}G^o$, vùng ổn định của Mn cùng tồn tại với Cl_2 .

3) a) $\Delta_{pu}G_1^o(T) = -16,4 + 0,0173.T$

$\Delta_{pu}G_2^o(T) = -73,6 + 0,0817.T$.

b) v = n - r - q + a - φ.

Trong hai trường hợp : n = 5 ; r = 1; q = 0 ; a = 2 ; φ = 3 . Từ đó : v = 3.

Chỉ đi từ MnO_2 và HCl thôi, q = 1 và v = 2.

c) $\Delta_{pu}G_2^o(T) < \Delta_{pu}G_1^o(T)$ Với T < 888K.

Sự tạo thành Cl_2 thuận lợi ở nhiệt độ thấp.

7.20. 1) a)

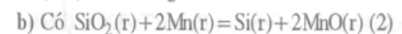


$2Ti_3O_5(r) + Mn(r) = MnO(r) + 3Ti_2O_3(r)$ (1)

$\Delta_{pu}G_1^o = \Delta_{pu}H_1^o - T.\Delta_{pu}S_1^o$

$= -30,2 - 0,0055.T(kJ.mol^{-1})$

Tất cả là chất rắn, $\Delta_{pu}G_1 = \Delta_{pu}G_1^o$ là âm ở mọi nhiệt độ : Phản ứng có thể .

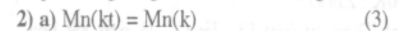


b) Có $SiO_2(r) + 2Mn(r) = Si(r) + 2MnO(r)$ (2)

$\Delta_{pu}G_2^o = 140,3 - 0,0327.T(kJ.mol^{-1})$

Ở 1300K, $\Delta_{pu}G_2^o = 97,79kJ.mol^{-1}$.

Vì tất cả là rắn, $\Delta_{pu}G = \Delta_{pu}G_2^o$; như vậy không có phản ứng; ống silic có thể sử dụng.

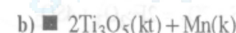


2) a) Mn(kt) = Mn(k) (3)

$\Delta_{pu}G_3^o = 280,7 - 0,1416.T(kJ.mol^{-1})$

$P(Mn) = p^o.K^o = p^o.\exp-(\Delta_{pu}G_3^o/R.T)$

Ở 1300K, $P(Mn) = 1,31.10^{-4}$bar.



b) ■ $2Ti_3O_5(kt) + Mn(k)$



$= MnO(kt) + 3Ti_2O_3(kt)$ (4)

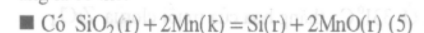
$\Delta_{pu}G_4^o = -310,9 + 0,1361.T$

$\Delta_{pu}G_4 = \Delta_{pu}G_4^o + R.T\ln Q$

$= \Delta_{pu}G_4^o + R.T\ln\frac{1}{P_{Mn}(k)}$

$\Delta_{pu}G_4 = -310,9 + 0,1361.T - 8,314.10^{-3}.T.\ln P_{Mn}(k)$

Ở 1300 K, $\Delta_{pu}G_4 = -37,34kJ.mol^{-1}$: phản ứng là có thể.



■ Có $SiO_2(r) + 2Mn(k) = Si(r) + 2MnO(r)$ (5)

$\Delta_{pu}G_5^o = -421,1 + 0,2505.T$

$\Delta_{pu}G_5 = \Delta_{pu}G_5^o + R.T/n\frac{1}{P_{Mn(k)}^2}$

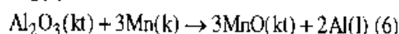
$\Delta_{pu}G_5 = -421,1 + 0,2505.T$

$-8,314.10^{-3}.T.2\ln P_{Mn(k)}$

Ở 1300 K, $\Delta_{pu}G_5 = 97,8 kJ.mol^{-1}$.

$\Delta_{pu}G_5 > 0$, hơi magie không khử silic.

■ Có :



$Al_2O_3(kt) + 3Mn(k) \rightarrow 3MnO(kt) + 2Al(l)$ (6)

$\Delta_{pu}G_6^0 = -299,7 + 0,3136.T$

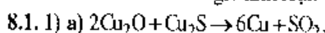
$$\Delta_{pu}G_6 = \Delta_{pu}G_6^0 + R.T\ln\frac{1}{P^3_{Mn(k)}}$$

$\Delta_{pu}G_6 = -299,7 + 0,3136.T$

$-3.8,314.10^{-3}.T.\ln P_{Mn}(k)$

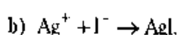
Ở 1300 K, $\Delta_{pu}G_6 = 397,9 kJ.mol^{-1}$.

$\Delta_{pu}G_6 > 0$, hơi magie không khử alumin. Việc sử dụng magie hơi làm thuận lợi cho phản ứng về phương diện động học bằng cách tăng cường sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng và tránh làm bẩn các oxit titan bởi magie kim loại.



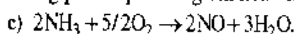
8.1. 1) a) $2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2$.

Nguyên tố Cu đã bị khử $(+I \rightarrow 0)$; nguyên tố S đã bị oxi hóa $(-II \rightarrow +IV)$.



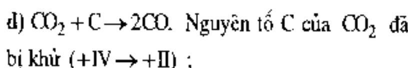
b) $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI$.

Hai nguyên tố giữ nguyên số oxi hóa : phản ứng không phải là phản ứng oxi hóa - khử



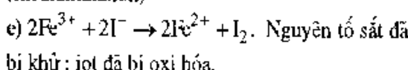
c) $2NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$.

Nguyên tố oxi đã bị khử ; nguyên tố N đã bị oxi hóa $(-III \rightarrow +II)$.

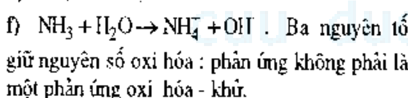


d) $CO_2 + C \rightarrow 2CO$. Nguyên tố C của CO_2 đã bị khử $(+IV \rightarrow +II)$;

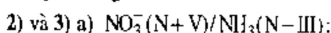
Nguyên tố C của đơn chất đã bị oxi hóa $(0 \rightarrow +II)$; phản ứng là một sự *dị hợp** (médiamutation)



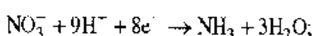
e) $2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$. Nguyên tố sắt đã bị khử ; iot đã bị oxi hóa.



f) $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$. Ba nguyên tố giữ nguyên số oxi hóa : phản ứng không phải là một phản ứng oxi hóa - khử.

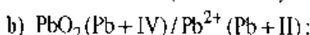


2) và 3) a) $NO_3^-(N+V)/NH_3(N-III)$:

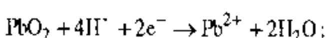


$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O$;

$$E = E^0 + \frac{0,06}{8}\log\left(\frac{[NO_3^-]}{[NH_3]}.\frac{h^9}{c^{o9}}\right)$$



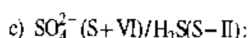
b) $PbO_2(Pb+IV)/Pb^{2+}(Pb+II)$:



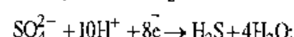
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$;

$$E = E^o + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{h^4}{[Pb^{2+}].c^{o3}}\right)$$

(*) Sự dị hợp (médiamutation) là hiện tượng các nguyên tử của một nguyên tố ở các mức oxi hóa khác nhau tương tác với nhau để chuyển về cùng một mức oxi hóa. Từ đối nghĩa của "dị hợp" là "dị li" (disproportion) (Hiệu đính)

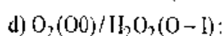


c) $SO_4^{2-}(S+VI)/H_2S(S-II)$:

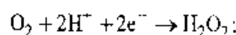


$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$;

$$E = E^o + \frac{0,06}{8}\log\left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[H_2S]}.\frac{h^{10}}{c^{o10}}\right)$$



d) $O_2(O0)/H_2O_2(O-I)$:



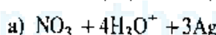
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$;

$$E = E^0 + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}.\frac{h^2}{[H_2O_2].c^o}\right).$$

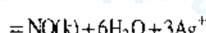
8.2 a) 0,74V ; b) - 0,46V ; c) 0,25 V ; d) 0,81 V ; e) 1,39 V.

8.3. 2,3.R.T/F= 0,059 V

(A.N. với 0,06, sau đó 0,059) :

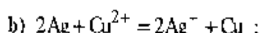


a) $NO_3^- + 4H_3O^+ + 3Ag$



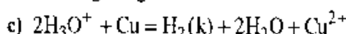
$= NO(k) + 6H_2O + 3Ag^+$

$K^o = 1,0.10^8 (1,37.10^8)$: phản ứng định lượng.



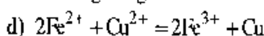
b) $2Ag + Cu^{2+} = 2Ag^+ + Cu$;

$K^0 = 4,6.10^{-16} (2,55.10^{-16})$: phản ứng tiến triển không đáng kể.



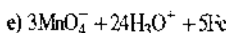
c) $2H_3O^+ + Cu = H_2(k) + 2H_2O + Cu^{2+}$

$K^0 = 4,6.10^{-12} (2,55.10^{-12})$: phản ứng tiến triển không đáng kể.

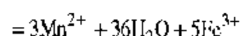


d) $2Fe^{2+} + Cu^{2+} = 2Fe^{3+} + Cu$

$K^0 = 4,6.10^{-15} (2,55.10^{-15})$: phản ứng tiến triển không đáng kể.

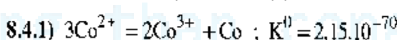


e) $3MnO_4^- + 24H_3O^+ + 5Fe$



$= 3Mn^{2+} + 36H_2O + 5Fe^{3+}$

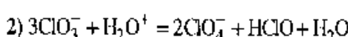
$K^o = 6,3.10^{386} (2,0.10^{393})$: phản ứng định lượng (với Fe^{3+}/Fe : 0,037V được tính nhờ $E^o(Fe^{2+}/Fe)$ và $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$).



8.4.1) $3Co^{2+} = 2Co^{3+} + Co$; $K^0 = 2,15.10^{-70}$

$[Co^{2+}] = 0,10 mol.l^{-1}$

$[Co^{3+}] \approx 4,6.10^{-37} mol.l^{-1}$



2) $3ClO_3^- + H_3O^+ = 2ClO_4^- + HClO + H_2O$

$K^0 = 10^{(1,43-1,19)/0,015} = 1,0.10^{16}$

Cho ξ_v là độ tiến triển thể tích của phản ứng :

$[HClO] = \xi_v$;

$[ClO_4^-] = 2\xi_v$; $[ClO_3^-] = (0,1 - 3\xi_v)$;

Ở cân bằng : $\frac{4\xi_v^3}{(0,1-3\xi_v)^3} = 10^{16}$

tức là $\xi_v = 0,033 mol.L^{-1}$ với giả định phản ứng định lượng :

$[ClO_3^-] = 2,4.10^{-7} mol.l^{-1}$ (giả thuyết được xác nhận).

8.5.1) • Ta biểu diễn các nồng độ, các phần tử trong một dung dịch bão hòa hidroxit $Cr(OH)_3$ theo hàm của pH.

$$K_s = \frac{[Cr^{3+}].\omega^3}{c^{o4}} = \frac{[Cr^{3+}].K_e^3.c^{o2}}{h^3},$$

từ đó $\frac{[Cr^{3+}]}{c^0} = \frac{K_s}{K_e^3}.\frac{h^3}{c^{o3}} = 10^{12-3pH}$

$$K_S = \frac{[Cr(OH)_4^-]}{\omega} = \frac{[Cr(OH)_4^-].h}{K_e.c^{o2}},$$

từ đó $\frac{[Cr(OH)_4^-]}{c^o} = \frac{K_e.K.c^{o2}}{h} = 10^{pH-14,4}$

• Các giá trị giới hạn của pH tương hợp với sự tồn tại của một kết tủa hidroxit thỏa mãn các hệ thức: $[Cr^{3+}] + [Cr(OH)_4^-] \le C_t$

$\frac{[Cr^{3+}]}{c^o} = 10^{12-3pH}$; $\frac{[Cr(OH)_4^-]}{c^o} = 10^{pH-14,4}$

Tức là với $C_t = 0,10 mol.l^{-1}$

$10^{12-3pH} + 10^{pH-14,4} \le 10^{-1}$

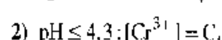
Từ đó phương trình ở h (ở độ 4) : $10^{12}.h^4 - 10^{-1}.h + 10^{-14,4} \le 10^{-1}$, mà bất kỳ máy tính nào cũng biết giải ra số, nhưng ta có thể nhận thấy là hai số hạng của h nói chung có những giá trị rất khác nhau. Giả sử $[Cr^{3+}] >> [Cr(OH)_4^-]$, khi đó phương trình trở thành : $10^{12}.h^3 = 10^{-1}$ mà đáp số là pH = 4,3 ; giả sử $[Cr^{3+}] << [Cr(OH)_4^-]$, khi đó phương trình trở thành : $10^{-1}.h = 10^{-14,4}$ mà đáp số là pH = 13,4. Ta xác nhận là, trong mỗi trường hợp, số hạng không được tính đến là rất không đáng kể.

Với $[Cr^{3+}] = 0,10 mol.l^{-1}$:

Vùng tồn tại của $Cr(OH)_3$: $4,3 \le pH \le 13,4$

Vùng trội của Cr^{3+} : $pH \le 4,3$

Vùng trội của $Cr(OH)_4^-$: $13,4 \le pH$



2) $pH \le 4,3$: $[Cr^{3+}] = C_t$

• $4,3 \le pH \le 13,4$ trong dung dịch bão hòa, nồng độ của Cr^{3+} được ấn định bởi tích số tan:

$$Cr(OH)_3 : \frac{[Cr^{3+}]}{c^0} = \frac{K_s}{K_e^3}.\frac{h^3}{c^{o3}} = 10^{12-3pH}$$

• Với pH ≥ 13,4 hidroxit crom (III) không còn có mặt nữa ; dạng trội của crom (III) là ion tetrahidroxocromat $Cr(OH)_4^-$; $[Cr(OH)_4^-] = C_t$.

Ta lập hệ thức giữa các nồng độ $[Cr(OH)_4^-]$ và $[Cr^{3+}]$ khi nghiên cứu cân bằng : $Cr(OH)_4^- = Cr^{3+} + 4OH^-$ có thể được coi là tổng số các phản ứng với các hằng số K_s và 1/K ; hằng số K' tương ứng như vậy là :

$$K' = K_S / K = \frac{[Cr^{3+}].\omega^3}{c^{o4}} \cdot \frac{\omega}{[Cr(OH)_4^-]}$$

$$= \frac{[Cr^{3+}].\omega^4}{c^{o4}[Cr(OH)_4^-]}$$

$$[Cr^{3+}] = \frac{K_S}{K.K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^o}\right)^4 .[Cr(OH)_4^-]$$

$$= \frac{K_S}{K.K_e^4} \cdot \left(\frac{h}{c^o}\right)^4 .C_t = 10^{26,4-4pH}$$

8.6.1) $E^0(Fe^{3+}/Fe) =$

$\left[1.E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 2E^o(Fe^{2+}/Fe)\right]/3$

$= -0,037V$

2) $E^0(NO_3^-/NO) =$

$\left[2.E^0(NO_3^-/HNO_2) + 1.E^o(HNO_2/NO)\right]/3$

$= 0,96V$

3) $E^0(ClO_4^-/HClO) =$

$2\left[E^0(ClO_4^-/ClO_3^-) + 4.E^o(ClO_3^-/HClO)\right]/6$

$= 1,35V$

8.7.1) Hai phương pháp cho :

$E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

$+ 0,06\log(\beta_{6/II}/\beta_{6/III}) = 0,35V$

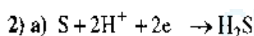
8.8.1) a) $E^o(Mg(OH)_2/Mg) = E^o(Mg^{2+}/Mg)$

$+ \frac{0,06}{2}\log\frac{K_s}{K_e^2} = -1,86V.$

b) Thế chuẩn biểu kiến E^{0*} tương ứng với hoạt độ bằng đơn vị đối với của các ion Mg^{2+}.

$pH \le 8,5 : E^{0*} = -2,37V$

$pH \ge 8,5 : E^{0*} = (-1,86 - 0,06.pH)V$


2) a) $S + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2S$

$$E_{S/H_2S} = 0,14 - 0,06.pH + 0,03\log\left(\frac{c^o}{[H_2S]}\right).$$

$pK_{a1} < pH < pK_{a2} : \left[HS^-\right] = C_t$

và $[H_2S] = \frac{h.\left[HS^-\right]}{K_{a1}.c^o}$

$$E^o_{\frac{S}{HS}} = 0,14 + 0,03\log K_{a1} = 0,07V.$$

$pK_{a2} < pH : \left[S^{2-}\right] = C_t$

và $[H_2S] = \frac{h^2.[S^{2-}]}{K_{a1}.K_{a2}.c^{o2}}$

$E^o_{S/S^{2-}} = 0,14 + 0,03\log(K_{a1}.K_{a2}) = -0,48V.$

$pH < pK_{a1} : E^{o*} = (0,14 - 0,06.pH)V.$

$pK_{a1} < pH < pK_{a2} : E^{o*} = (-0,07 - 0,03.pH)V.$

$pH > pK_{a2} : E^{0*} = -0,48V.$

8.9. pH_1, pH kết tủa của $Ce(OH)_4 = 2$;

pH_2, pH kết tủa của $Ce(OH)_3 = 7,67$.

IV/III : $pH < pH_1 : E_1 = 1,74V$

$pH_1 < pH < pH_2 :\ E_1 = (2,22 - 0,24.pH)V$

$pH > pH_2 : E_1 = (0,84 - 0,06.pH)V$

III/0 : $pH < pH_2 : E_2 = -2,37V$;

$pH > pH_2 : E_2 = (-1,91 - 0,06.pH)V$;

8.10. 1) Sự trội : $A = Hg^{2+}$; $B = Hg_2^{2+}$.

Sự ổn định C : kim loại Hg (lỏng nguyên chất) : D : HgO.

2) • Trên 1 : $[Hg^{2+}] = \frac{C_t}{2}$ và $[Hg_2^{2+}] = \frac{C_t}{4}$;

$E_1 = 0,85V$.

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}].c^o}$$

$$= E_1^o + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C_t}{c^o}\right)$$

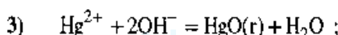
từ đó : $E_1^o = E^o\left(\frac{Hg^{2+}}{Hg_2^{2+}}\right) = 0,91V.$

• Trên 2 : $[Hg_2^{2+}] = C_t$; $E_2 = 0,73V$.

$$E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Hg_2^{2+}]}{c^o}$$

$$= E_2^0 + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C_t}{c^o}\right)$$

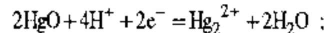
từ đó : $E_2^o = E^o\left(\frac{Hg_2^{2+}}{Hg}\right) = 0,79V.$


3) $Hg^{2+} + 2OH^- = HgO(r) + H_2O$;

trên 3 : $[Hg^{2+}] = C_t$; $pH = 2$

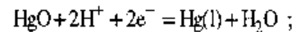
từ đó $K_S = \frac{[Hg^{2+}].\omega^2}{c^{o3}} = 10^{-26}$

4) Đoạn 4 tương đương với :


$2HgO + 4H^+ + 2e^- = Hg_2{}^{2+} + 2H_2O$;

vì vậy $\sigma_4 = -\left(\frac{4}{2}\right) \times 0,06 = -0,12V$

Đoạn 5 tương ứng với :


$HgO + 2H^+ + 2e^- = Hg(l) + H_2O$;

vì vậy $\sigma_5 = -\left(\frac{2}{2}\right) \times 0,06 = -0,06V$.

5) $Hg_2^{2+} + 3H_2O = HgO(r) + 2H_3O^+ + Hg(l)$;

ở điểm giao 2 và 4 :

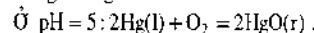
$[Hg_2^{2+}] = C_t, pH = 3$ và các điều kiện của cân bằng đã được thỏa mãn :

$$K = \frac{h^2}{[Hg_2^{2+}].c^o} = 10^{-4}.$$

6) a) Kim loại thủy ngân và nước có chung nhau một phần của miền ổn định : Hg không bị tấn công bởi các axit có anion không oxi hóa.

b) Không một chất nào có thể oxi hóa nước cũng vì lý do trên.

c) Tất cả mọi chất đều có thể bị oxi hóa bởi oxi trong không khí.


Ở $pH = 5 : 2Hg(l) + O_2 = 2HgO(r)$.

8.11.1) $A = HClO$; $B = Cl_2$; $C = Cl^-$;

$D = ClO^-$.

2) • Trên 1: $[ClO^-] = C_t/2$ và $[Cl_2] = C_t/4$;

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[HClO]^2}{[Cl_2].c^o}\right) - 0,06.pH$$

$$= E_1^o + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{C_t}{c^o}\right) = -0,06.pH \ ;$$

từ đó $E_1^o = E^o(HClO/Cl_2) = 1,59V$.

• Trên 2 : $[Cl^-] = C_t/2$ và $[Cl_2] = C_t/4$;

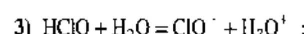
$$E_2 = E_2^o + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{[Cl_2].c^o}{[Cl^-]^2}\right)$$

$$= E_2^o - \frac{0,06}{2}\log(C_t/c^o)$$

từ đó $E_2^o = E^0(Cl_2/Cl^-) = 1,39V$.

• $E^0(HClO/Cl^-) = E^0(Cl_2/Cl^-)$

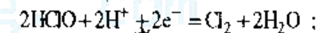
$+ E^0(HClO/Cl_2)/2 = 1,49V$.


3) $HClO + H_2O = ClO^- + H_3O^+$;

trên 5 : $[ClO^-] = [Cl^-] = C_t/2$; $pH = 7,5$

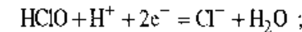
từ đó $pK_a = 7,5$.

4) Đoạn 1 tương ứng với :


$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$;

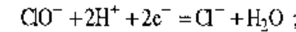
vậy $\sigma_1 = -\left(\frac{2}{2}\right) \times 0,06 = -0,06V$.

Đoạn 3 tương ứng với :


$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$;

vậy $\sigma_3 = -\left(\frac{1}{2}\right) \times 0,06 = -0,03V$.

Đoạn 4 tương ứng với :


$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$;

vậy $\sigma_4 = -\left(\frac{2}{2}\right) \times 0,06 = -0,06V$.

5) $Cl_2(n) + 2H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+ + HClO$;

$\log K^o = \frac{1,39 - 1,59}{0,06}$; $K^o = 4,6.10^{-4}$.

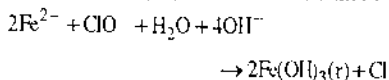
6) Nước Javel là nước hỗn hợp - giả định là đẳng mol - của natri clorua và natri hipoclorit.

a) $pH = 10,1$ đối với $[ClO^-] = [Cl^-] = C_1/2 = 0,05 mol.L^{-1}$.

$E = 1,49 - 0,06 \times 10,1 = 0,88V$.

b) Có một sự đi hợp từ Cl^- và HClO thành Cl_2 : dung dịch trở nên bão hòa Cl_2 và phát tán vào không khí, mà Cl_2 là rất kích thích và độc.

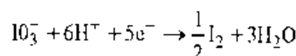
c) Ion sắt (II) và ion hipoclorit không có vùng nào chung cả : ta quan sát sự oxi hóa sắt (II) và sắt (III), và vì môi trường có tính bazơ, tạo thành kết tủa sắt (III) hiđroxit màu nâu theo :



$$2Fe^{2+} + ClO^- + H_2O + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_3(r) + Cl^-$$

8.12.1) a) $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

$$E_1^{0*} = E_1^0 = 0,62V$$



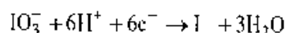
$$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$$

$$E_2^{0*} = (1,20 - 0,072.pH)V.$$

b) Các đường : cong E_1^{0*} và E_2^{0*} theo hàm của pH cắt nhau ở $pH = 8,1$:

với $pH < 8,1$, sự oxi hóa ion I^- lúc đầu thành I_2 sau đó, nếu chất oxi hóa mạnh sẽ thành IO_3^- ;

với $pH > 8,1$, I_2 tự phân hóa và sự oxi hóa các ion I^- chỉ có thể dẫn tới IO_3^-.



$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$$

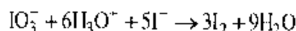
$$E_3^{0*} = (E_3 - 0,06.pH)V$$

Tính liên tục của thế đối với $pH = 8,1$ đủ để xác định $E_3^o = 1,10V$.

2) a) $pH = 11$; $[I^-] = [IO_3^-] = 1mmol.l^{-1}$

$$E = E^{0*} = 0,44V.$$

b) Theo giản đồ, có tính lưỡng tính hóa nguyên tố iot, theo :



$$IO_3^- + 6H_3O^+ + 5I^- \rightarrow 3I_2 + 9H_2O$$

$$K^0 = \frac{[I_2]^3.c^{o9}}{[IO_3^-].[I^-]^5.h^6} = 2,2.10^{48}.$$

Ở cân bằng : $\frac{h}{c^o} = 10mmol.l^{-1}$; I^- là chất phản ứng giới hạn và phản ứng là hoàn toàn.

$$[IO_3^-] = \frac{4.[IO_3^-]_d}{5} = 0,8mmol.l^{-1};$$

$$[I_2] = \frac{3.[I^-]_d}{5} = 0,6mmol.l^{-1};$$

$[I^-]$ suy từ K^0 : $[I^-] = 2,6.10^{-9} mol.l^{-1}$.

$E = E_2^{0*} = 1,04V$.

8.13. 1) H_3O^+/H_2 : $E = (-0,06.pH)V$

O_2/H_2O : $E = (1,23 - 0,06.pH)V$

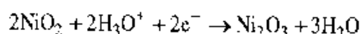
O_3/H_2O : $E = (1,50 - 0,06.pH)V$

H_2O_2/H_2O : $pH \leq pK_a$:

$E = (1,75 - 0,06.pH)V$

$pH > pK_a$: $E = (2,10 - 0,09.pH)V$

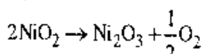
2) và 3). $NiO_2(r)/Ni_2O_3(r)$



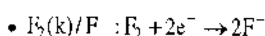
$$2NiO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Ni_2O_3 + 3H_2O$$

$E_{NiO_2/Ni_2O_3} = 1,44 - 0,06.pH$.

Với bất kì pH nào, NiO_2 có thể oxi hóa nước thành oxi (nhưng không phải thành nước oxi già hay ozon) theo :



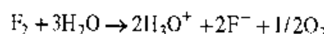
$$2NiO_2 \rightarrow Ni_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$$



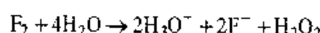
• $F_2(k)/F^-$: $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$

$$E_{F_2/F^-} = 2,87 + \frac{0,06}{2}\log\frac{P_{F_2}.c^{o2}}{p^o.[F^-]^2}.$$

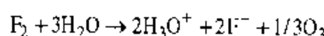
Với bất kỳ pH nào, F_2 có thể oxi hóa nước thành oxi, nước oxi già hay ozon, với sự axit hóa môi trường, theo:



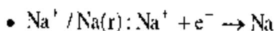
$$F_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2F^- + 1/2O_2$$



$$F_2 + 4H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2F^- + H_2O_2$$



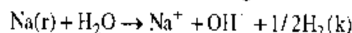
$$F_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2F^- + 1/3O_3$$



• $Na^+/Na(r)$: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$

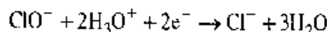
$E_{Na^+/Na} = -2,71 + 0,06\log([Na^+]/c^o)$.

Với bất kỳ pH nào, Na có thể khử nước thành hiđro và kiềm hóa môi trường theo :



$$Na(r) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 1/2H_2(k)$$

8.14.1) a)



$$ClO^- + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$$

$$E_{ClO^-/Cl^-} = 1,67 - 0,06.pH + 0,06\log\frac{[ClO^-]}{[Cl^-]}$$

Phương trình của đường thẳng ranh giới là $1,67 - 0,06.pH$;

$E(ClO^-/Cl^-) > E(O_2/H_2O)$ như vậy các ion hipoclorit oxi hóa nước.

b) $ClO^- \rightarrow Cl^- + 1/2O_2$ là phương trình - cân bằng của phản ứng giữa các ion hipoclorit và nước ; vì vậy $\log K = (1,67 - 1,23)/0,03 = 14,67$. Phản ứng là định lượng.

2) a) Giá trị của thế giống giá trị của các thế chuẩn vì hệ số pH là giống nhau ; như vậy chỉ CoO_2 là có thể oxi hóa nước. Nếu ta coi dung dịch là một hỗn hợp đẳng mol của các ion ClO^- và ion Cl^-, nó có thể oxi hóa liên tiếp CoO thành Co_3O_4 rồi Co_3O_4 thành Co_2O_3 và sau cùng Co_2O_3 thành CoO_2. Chất này oxi hóa nước thành oxi khi cho lại Co_2O_3 ; ClO^- lại oxi hóa Co_2O_3 thành CoO_2, chất này lại phản ứng với nước : nếu ta thừa nhận rằng chu trình của phản ứng này nhanh hơn phản ứng $ClO^- \rightarrow Cl^- + 1/2O_2$ thì CoO_2 đóng vai trò chất xúc tác.

8.15.1) (I) : $V(OH)_2$; (II) : $V(OH)_3$;

(III) : $VO(OH)_2$; (IV) : $VO_2(OH)$

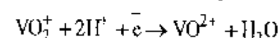
Xem biểu đồ.

1 : VO_2^+ ; 2 : VO^{2+} ; 3 : V^{3+} ; 4 : V^{2+} ;

5 : V(kt) ; 6 : $VO_2(OH)(r)$; 7 : $VO(OH)_2(r)$

8 : $V(OH)_3(r)$; 9 : $V(OH)_2(r)$.

• A thuộc về đường ranh giới chia các vùng của VO_2^+ và VO^{2+}, liên hợp theo :

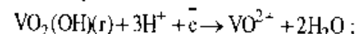


$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$$

$E = 1,00 - 0,12.pH$. $pH_A = 0,5$

vậy $E_A = 0,94$ V.

• AB là ranh giới chia các vùng của $VO_2(OH)(r)$ và VO^{2+} ; nửa phương trình điện tử của cặp là :

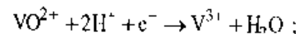


$$VO_2(OH)(r) + 3H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 2H_2O;$$

$E - 0,94 = -0,18.(pH - 0,5)$.

$pH_B = 3,0$ vậy $E_B = 0,49V$.

C thuộc về đường ranh giới chia các vùng của VO^{2+} và V^{3+} liên hợp theo :



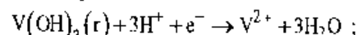
$$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow V^{3+} + H_2O;$$

$E = (0,36 - 0,12.pH)V$. $pH_C = 3$

vậy $E_C = 0,0V$.

• $E_D = E^o(V^{3+}/V^{2+}) = -0,25V$.

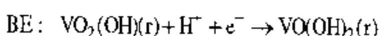
• DG là ranh giới chia các vùng của $V(OH)_3(r)$ và V^{2+}, nửa phương trình điện tử của cặp là :



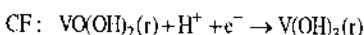
$$V(OH)_3(r) + 3H^+ + e^- \rightarrow V^{2+} + 3H_2O;$$

$E - (-0,25) = -0,18.(pH - 3)$. $pH_G = 6,5$

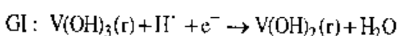
vậy $E_G = -0,88V$.



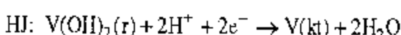
BE : $VO_2(OH)(r) + H^+ + e^- \rightarrow VO(OH)_2(r)$



CF : $VO(OH)_2(r) + H^+ + e^- \rightarrow V(OH)_3(r)$



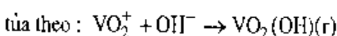
GI : $V(OH)_3(r) + H^+ + e^- \rightarrow V(OH)_2(r) + H_2O$



HJ: $V(OH)_2(r) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow V(kt) + 2H_2O$

Tất cả các nửa phương trình điện tử sử dụng một số ion H^+ bằng số e^- : các độ dốc của chúng đều bằng 0,06V.

2) a) • Hiđroxit $VO_2(OH)$, màu đỏ gạch, kết



tủa theo : $VO_2^+ + OH^- \rightarrow VO_2(OH)(r)$

Ta tính K_{rIV} ở giới hạn của sự kết tủa tức là $pH = 0,5$ đối với $[VO_2^+] = 0,1mol.l^{-1}$:

$$K_{rIV} = \frac{[VO_2^+].\omega}{c^{o2}} = 10^{-1}.10^{-13,5}$$

$= 10^{-14,5} = 3,2.10^{-15}$.

Cũng như vậy, hiđroxit $VO(OH)_2$ kết tủa theo :

$VO^{2+} + 2OH^- \rightarrow VO(OH)_2(r)$.

Ta tính K_{rIII} ở giới hạn của sự kết tủa là pH = 3, với $[VO^{2+}] = 0,1mol.l^{-1}$:

$$K_rIII = \frac{[VO^{2+}].\omega^2}{c^{o3}} = 10^{-1}.10^{-22} = 10^{-23}$$

• Với $V^{3+} + 3OH^- \rightarrow V(OH)_3(r)$,

$$K_rII = \frac{[V^{3+}].\omega^3}{C^{o4}} = 10^{-1}.10^{-33} = 10^{-34}$$

• Với $V^{2+} + 2OH^- \rightarrow V(OH)_2(r)$,

$$K_{rI} = \frac{[V^{2+}].\omega^2}{c^{o3}} = 10^{-1}.10^{-15} = 10^{-16}$$

b) Ở pH = 2,0, sự nâng dần dần thế của dung dịch các ion V^{2+} gây ra sự chuyển hóa thành các ion V^{3+} với E = -0,25V ; sự xuất hiện của kết tủa màu đỏ gạch $VO_2(OH)$ xảy ra ở điểm giao của AB với đường thẳng có hoành độ pH = 2 tức là với E = (0,94 - 0,18 x (2 - 0,5)) = 0,67V.

3) (I): $V(OH)_2$ vậy (I'): V_2O;

(II): $V(OH)_3$ vậy (II'): V_2O_3 ;

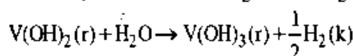
(III): $VO(OH)_2$ vậy (III'): V_2O_4 ;

(IV): $VO_2(OH)$ vậy (IV'): V_2O_5

Để nghiên cứu độ bền của các oxit này khi có mặt nước, ta đưa lên giản đồ các đường thẳng của các cặp $O_2(k)/H_2O$ và H_3O^+/H_2, trừ V_2O tất cả các oxit này có một vùng tồn tại chung với nước và có thể là bền với sự có mặt của nước. Oxit duy nhất có vùng tồn tại hoàn toàn nằm trong vùng tồn tại của nước là V_2O_4 ; Vậy đó chính là *oxit bền nhất, với sự có mặt của nước.*

4) Theo giản đồ *E* - pH, vanađi không phải là kim loại "quí" vì vùng tồn tại của nó hoàn toàn tách rời vùng tồn tại của nước : với sự có mặt của nước, nó bị oxi hóa. Việc hầu như vắng mặt phản ứng của vanađi đối với nước cũng như đối với axit clohiđric loãng như vậy chỉ có thể do nguyên nhân động học : phản ứng khử nước hay khử các ion hiđroni là rất chậm. Cũng có thể là các oxit hay hiđroxit tạo thành ngay khi pH cao hơn 3, hình thành một lớp bám dính và chắc bảo vệ kim loại chống lại sự oxi hóa theo chiều sâu: đó là hiện tượng thụ động (*xem* chương sau).

5) Hiđroxit $V(OH)_2(r)$ phản ứng trực tiếp với nước, vì vùng tồn tại của nó hoàn toàn rời nhau với miền tồn tại của nước. Phản ứng có cân bằng :



$$V(OH)_2(r) + H_2O \rightarrow V(OH)_3(r) + \frac{1}{2}H_2(k)$$

Như vậy hiđroxit này không thể tồn tại trong tự nhiên (trừ phi có một sự hãm động học).

8.16.1) a) $pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,3$; theo giá trị của pH so với pK_a, phần tử đa số của nitơ (III) là HNO_2 hay NO_2^-.

b) (1) $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$

(2) $HNO_2 + H^+ + e \rightarrow NO + H_2O$

c) $E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2}\log\left(\frac{[NO_3^-]}{[HNO_2]}.\frac{h^3}{c^{o3}}\right)$

$E_2 = 0,99 + 0,059\log\left(\frac{[HNO_2]}{c^o}.\frac{h}{c^o}.\frac{P^o}{P_{NO}}\right)$

$(D_1): E_1^* = E_1^o - 0,0885.pH$;

$(D_2): E_2^* = E_2^o - 0,059.pH$;

A(-169;1,09V)

d) và e) Các vùng trội của HNO_2 là rời nhau trong khoảng pH (pH_A ; pK_a) : HNO_2 là không bền về mặt nhiệt động và có xu hướng tự phân hóa thành NO và NO_3^-.

2) Với pH > 3,3 , chất đa số của nitơ (III) là NO_2^- : $[HNO_2] = \frac{[NO_2^-]}{K_a}.\frac{h}{c^o}$; ta quay trở lại các biểu thức có trước và lấy :

$[HNO_2] = C_t = 1mol.l^{-1}$

(1') $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$

$E_1 = 0,94 + \frac{0,059}{2}\log\left(K_a\frac{[NO_3^-]}{[NO_2^-]}.\frac{h^2}{c^{o2}}\right)$

(2') $NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$

$E_2 = 0,99 + 0,059\log\left(\frac{[NO_2^-]}{K_ac^o}.\frac{h^2}{c^{o2}}.\frac{P^o}{P_{NO}}\right)$

$(D_1'): E_1^* = E_1^o - 0,059.pH - 0,059.pK_a/2$
$= (0,842 - 0,059.pH)V$

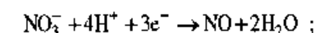
$(D_2'): E_2^* = E_2^o - 0,118.pH + 0,059.pK_a$
$= (1,185 - 0,118.pH)V$

B là điểm giao nhau của (D_1') và (D_2') :

B (5,80 ; 0,500V)

3) Giữa pH_A và pH_B, nitơ (III) không có vùng trội : HNO_2 và NO_2^- là không bền về mặt nhiệt động và hướng tới sự phân hủy thành NO và NO_3^- : như vậy phải nghiên cứu cặp (3) NO_3^-/NO trong khoảng này.

(3) NO_3^-/NO



$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$;

tính E_3^o : $E_3^o = (2.E_1^o + E_2^o)/3 = 0,957V$;

$E_{NO_3^-/NO} = 0,957 + \frac{0,059}{3}\log\left(\frac{[NO_3^-].h^4}{c^{o5}}.\frac{P^o}{P_{NO}}\right)$

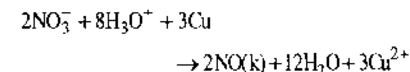
(D_3): $E_3^{o*} = E_3^o - 0,0787.pH$

Chú ý : (D_3) chỉ khác đoạn AB.

4) a) Vùng pH có thể đạt được trên thực tế là từ -1 đến 15, tương ứng với các dung dịch axit mạnh hay bazơ mạnh có nồng độ cao hơn $10mol.l^{-1}$.

b) Với dung dịch axit nitric, dù loãng, pH là thấp hơn 4 ; ta vẽ trên giản đồ đường thẳng biểu diễn thế chuẩn biểu kiến của cặp Cu^{2+}/Cu : đó là đường nằm ngang các dung độ 0,34V.

Giản đồ chỉ ra rằng vùng tồn tại của kim loại đồng là hoàn toàn tách rời với vùng tồn tại của ion nitrat : với sự có mặt của các ion nitrat và hiđroni, nó bị oxi hóa theo :

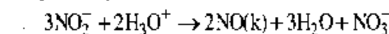


$$2NO_3^- + 8H_3O^+ + 3Cu \rightarrow 2NO(k) + 12H_2O + 3Cu^{2+}$$

Tiếp xúc với oxi của không khí NO tự oxi hóa ngay lập tức thành oxit nitơ NO_2 làm thoát khí màu nâu.

Chú ý : Với pH < pH_B = 5,8 axit nitrơ hay ion nitrit tự phân hủy ; sự khử axit nitric bằng kim loại đồng như vậy chỉ có thể dẫn đến NO.

c) Ngay khi pH thấp hơn pH_B = 5,8 , ion nitrit tự phân hủy theo :



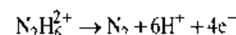
$$3NO_2^- + 2H_3O^+ \rightarrow 2NO(k) + 3H_2O + NO_3^-$$

Ta thấy sự xuất hiện hơi màu nâu của NO_2 do sự oxi hóa NO được tạo ra bởi sự phân hủy.

8.17.1) Amoniac : số oxi hóa (N) = -III ; hiđrazin N_2H_4 : số oxi hóa (N) = -II.

NH_3 là một chất khử ; N_2H_4 là một chất oxi hóa - khử lưỡng tính.

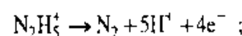
2) a), b) và c) • pH < 0,3 : $N_2H_6^{2+}$;



$$N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2 + 6H^+ + 4e^-$$

$E_{N(0)/N(-II)} = E^o_{N_2/N_2H_6^{2+}} - 0,09.pH$
$+ 0,015\log\left(\frac{P_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_6^{2+}]}\right)$

• 0,3 < pH < 7,9 : $N_2H_5^+$;



$$N_2H_5^+ \rightarrow N_2 + 5H^+ + 4e^-$$;

$E_{N(0)/N(-II)} = -0,20 - 0,0075.pH$
$+ 0,015\log\left(\frac{P_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_5^+]}\right)$.

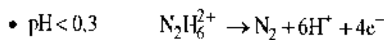
• pH > 7,9 : N_2H_4 ; $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$;

$E_{N(0)/N(-II)} = E^o_{N_2/N_2H_4} - 0,06.pH$
$+ 0,015\log\left(\frac{P_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_4]}\right)$.

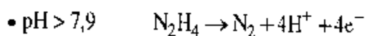
Các thế chuẩn của các cặp thiếu được xác định bằng tính liên tục.

• 0,3 < pH < 7,9 $N_2H_5^+ \rightarrow N_2 + 5H^+ + 4e^-$

$E^*_{N(0)/N(-II)} = -0,20 + 0,075.pH$.

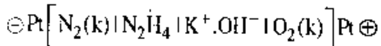

• $pH < 0,3 \quad N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2 + 6H^+ + 4e^-$

$E^{\circ\prime}_{N(0)/N(-II)} = -0,195 - 0,09.pH.$

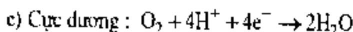

• $pH > 7,9 \quad N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$

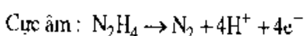
$E^{\circ\prime}_{N(0)/N(-II)} = -0,318 - 0,06.pH.$

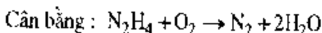
3) a) và b) Chất gây cháy là một chất oxi hóa ; chất cháy là một chất khử. Vì vậy O_2 bị khử và điện cực oxi là điện cực dương của pin : N_2H_4 bị oxi hóa và điện cực hiđrazin là điện cực âm. Do đó mạch dẫn điện là :


$\ominus Pt\left[N_2(k) | N_2H_4 | K^+.OH^- | O_2(k)\right]Pt \oplus$

Kali hiđroxit đặc làm tăng độ dẫn điện của môi trường và làm giảm điện trở trong của pin. Thêm nữa, giản đồ chỉ ra rằng sức điện động là cực đại trong môi trường bazơ (pH > 8)


c) Cực dương : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$


Cực âm : $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$


Cân bằng : $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

Ở pH > 8, e = 1,23 - (-0,32) = 1,55 V

$\Delta_{pu}G = \Delta_{pu}G^\circ = -4.\mathcal{F}.e^\circ = -598,3 kJ.mol^{-1}.$

d) $\Delta_{pu}H \approx \Delta_{pu}H^\circ = 2.\Delta_{tt}H^\circ(H_2O,l)$

$-\Delta_{tt}H^\circ(N_2H_4,l) = -622,8 kJ.mol^{-1}$;

$\eta = \Delta_{pu}G / \Delta_{tt}H = 0,96.$

Giá trị này chỉ rõ hiệu suất của pin nhiên liệu trong việc biến đổi hóa năng thành điện năng.

e) Điện năng do máy điện hóa học cung cấp được liên hệ với điện tích tiêu hao theo :

$W = e.I.\Delta_t = e.\Delta q = -4.\mathcal{F}.e.\Delta\xi.$

Các lượng đầu tối thiểu của các chất phản ứng là : $n_d(N_2H_4) = n_d(O_2) = \Delta\xi.$

Từ đó $\Delta\xi = 90,26 mol.$ Lượng hiđrazin này chiếm một thể tích

$$V(N_2H_4) = \Delta\xi.\frac{M_{N_2H_4}}{\rho N_2H_4} = 2,86\, l.$$

Cũng lượng đó của oxi, trong các điều kiện lưu trữ, chiếm : $V(O_2,k) = \Delta\xi.\frac{R.T}{P} = 14,9\ell$

8.18.1) a) $Hg(SCN)_2$: thủy ngân (II) thioxinat; $Hg(SCN)_4^{2-}$: ion tetrathioxianatomecurat (II).

b) $\beta_2 = \frac{[Hg(SCN)_2].c^{\circ 2}}{[Hg^{2+}].[(SCN)^-]^2}$;

$$\beta_4 = \frac{\left[Hg(SCN)_4^{2-}\right].c^{\circ 4}}{[Hg^{2+}].[(SCN)^-]^4}$$

Theo β_2 và β_4 :

$$pSCN = 1/2\log\beta_2 + 1/2\log\left(\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(SCN)_2]}\right)$$

$$pSCN = \frac{1}{2}\log\frac{\beta_4}{\beta_2} + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[Hg(SCN)_2]}{[Hg(SCN)_4^{2-}]}\right).$$

Về số liệu :

$$pSCN = 8,45 + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[Hg^{2+}]}{[Hg(SCN)_2]}\right);$$

$$pSCN = 2,4 + \frac{1}{2}\log\left(\frac{[Hg(SCN)_2]}{[Hg(SCN)_4^{2-}]}\right)$$

pSCN < 2,4 : $Hg(SCN)_4^{2-}$;

2,4 < pSCN < 8,45 : $Hg(SCN)_2$;

8,45 < pSCN : Hg^{2+}.

c) Trước mọi phản ứng, nồng độ trong hỗn hợp là : $[Hg^{2+}]_d = 0,025 mol.l^{-1}$;

$[SCN^-]_d = 0,500 mol.l^{-1}.$

Chất phản ứng giới hạn là ion thủy ngân (II) và vì các ion thioxianat là rất thừa, ta có thể giả định là chất phản ứng này cơ bản tồn tại dưới dạng $Hg(SCN)_4^{2-}$.

Vậy : $[Hg(SCN)_4^{2-}] = [Hg^{2+}]_d = 0,025 mol.l^{-1}$;

$[SCN^-] = [SCN^-]_d - 4.[Hg^{2+}]_d = 0,400 mol.l^{-1}.$

$[Hg(SCN)_2] = 2,5.10^{-6} mol.l^{-1}$;

$[Hg^{2+}] = 1,95.10^{-22} mol.l^{-1}.$

2) a) $K_S = 10^{-19,7} = [Hg_2^{2+}].[SCN^-]^2$;

Ở giới hạn kết tủa : $[Hg_2^{2+}] = 1,0 mol.l^{-1}$

vậy $pSCN = pK_S / 2 = 9,85.$

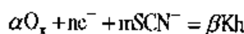
b) Vùng ổn định của kết tủa $Hg_2(SCN)_2$ tương ứng với pSCN < 9,85.

3) a) Để xác định các phần tử khác nhau, chỉ cần xét vùng mà pSCN là rất lớn, tức là $[SCN^-]$ rất nhỏ : sự tạo phức và sự kết tủa khi đó không đáng kể : F : Hg ở pha lỏng nguyên chất ;

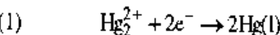
D: Hg_2^{2+} ; C: Hg^{2+} ; B: $Hg(SCN)_2$;

A: $Hg(SCN)_4^{2-}$; E: $Hg_2(SCN)_2$ chất rắn.

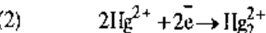
b) Với cặp oxi hóa - khử tương ứng với nửa phương trình điện tử :


$$\alpha O_x + ne^- + mSCN^- = \beta Kh$$

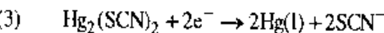
Công thức Nernst, với $a_{Ox} = a_{Kh} = 1$, có thể viết : $E = E^\circ - \frac{m.0,06}{n}.pSCN = E^\circ + \sigma.pSCN$


(1) $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg(l)$

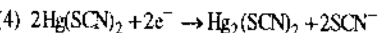
m = 0 ; n = 2 ; σ = 0.


(2) $2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$

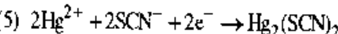
m = 0 ; n = 2 ; σ = 0.


(3) $Hg_2(SCN)_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2SCN^-$

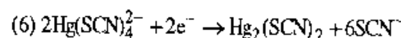
m = - 2 ; n = 2 ; σ = 0,06.


(4) $2Hg(SCN)_2 + 2e^- \rightarrow Hg_2(SCN)_2 + 2SCN^-$

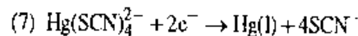
m = - 2 ; n = 2 ; σ = 0,06.


(5) $2Hg^{2+} + 2SCN^- + 2e^- \rightarrow Hg_2(SCN)_2$

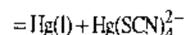
m = 2 ; n = 2 ; σ = - 0,06.


(6) $2Hg(SCN)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg_2(SCN)_2 + 6SCN^-$

m = - 6 ; n = 2 ; σ = 0,18.


(7) $Hg(SCN)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 4SCN^-$

m = - 4 ; n = 2 ; σ = 0,12



4) a) $Hg_2(SCN)_2(r) + 2SCN^- = Hg(l) + Hg(SCN)_4^{2-}$

b) Ở điểm giao của (3), (6) và (7), ba chất là ở cân bằng và pSCN = 0, vì vậy $[SCN^-] = 1,0 mol.l^{-1}.$

Nồng độ của bản vẽ là 1 mol. l^{-1} : $[Hg(SCN)_4^{2-}] = 1 mol.l^{-1}.$

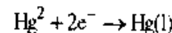
mà $K = \frac{[Hg(SCN)_4^{2-}].c^\circ}{[(SCN)^-]^2}$. Vậy K = 1.

c) Sự phân li hoàn toàn thủy ngân thioxianat cho : $[Hg(SCN)_4^{2-}] = 0,10 mol.l^{-1}.$

$[SCN^-]$ suy từ K : $[SCN^-] = 0,316 mol.l^{-1}$;

$n(KSCN) = \left([SCN^-] + 2.[Hg(SCN)_4^{2-}]\right).V = 51,6 mmol.$

Cặp sử dụng là cặp Hg(II)/Hg mà thế tiêu chuẩn là (0,80 + 0,91)/2 = 0,855V.

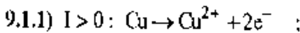

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg(l)$$

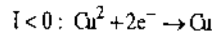
$$E_{Hg^{2+}/Hg} = 0,855 + \frac{0,06}{2}\log(Hg^{2+}/c^\circ).$$

$[Hg^{2+}]$ được cố định bởi β_4 theo :

$$[Hg^{2+}] = \frac{[Hg(SCN)_4^{2-}].c^{\circ 4}}{\beta_4.[(SCN)^-]^4} = 2.10^{-21}.mol^{-1}.$$

Từ đó E = 0, 234 V


9.1.1) I > 0 : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$;

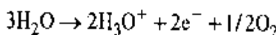

I < 0 : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

2) Sự oxi hóa kim loại của điện cực là rất nhanh: sự khử ion Cu^{2+} chậm hơn, vì đường cong hầu như là tiếp tuyến ở trục nằm ngang tại điểm tọa độ E ; với giá trị đã cho I (>0), η_a (I) là thấp hơn. $-\eta_c(-I)$: sự khác biệt này chủ yếu là do sự chậm của quá trình kết tinh.

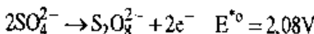
3) Nếu ta tăng điện thế, hiện tượng bão hòa xuất hiện khi tốc độ của phản ứng điện hóa trở nên lớn đến mức mà tốc độ của qúa trình chung chuyển sang chịu sự kiểm soát của sự chuyển khối (sự khuếch tán) : chỉ có sự khử đòi hỏi sự chuyển tải các ion Cu^{2+} và như thế có thể bị giới hạn bởi sự khuếch tán (đường mà tại đó I < 0).

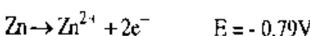
9.2.1) a) Dung dịch kẽm sunfat

• Khi điện cực kẽm đóng vai trò anot, ba sự oxi hóa có thể xảy ra :


$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2$

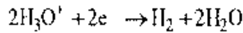
$E^{*\circ} = 0,93V$ ở pH = 5


$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- \quad E^{*\circ} = 2,08V$


$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad E = - 0,79V$

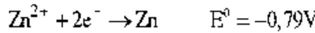
Chỉ về phương diện nhiệt động, sự oxi hóa dễ thực hiện nhất là sự oxi hóa của điện cực kẽm.

• Khi điện cực kẽm đóng vai trò catot, sự khử các ion H_3O^+ và sự khử các ion kẽm có thể xảy ra :



$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

$E^{*o} = -0{,}30V$ ở pH = 5



$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \quad E^o = -0{,}79V$

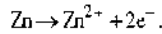
Chỉ xét về phương diện nhiệt động, sự khử dễ thực hiện nhất là sự khử các ion hidroxoni H_3O^+.

b) *Dung dịch natri sunfat*

• Khi điện cực kẽm đóng vai trò anôt, tình hình giống tình hình ở a).

• Khi điện cực kẽm đóng vai trò catôt, chỉ có sự khử các ion oxoni thành hidro là có thể xảy ra.

2) • Sự oxi hóa điện cực kẽm là dễ nhất, nhưng cũng thực hiện nhanh nhất, vì quá thế ở chân không là hầu như bằng không : vì thế, khi điện cực kẽm đóng vai trò anôt, phản ứng điện hóa quan sát được là giống phản ứng ở a) và b) :



$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

• Khi điện cực kẽm đóng vai trò catôt :

Với dung dịch b), ta thấy sự khử duy nhất có thể là sự khử các ion oxoni thành hidro, nhưng ta nhận thấy một quá thế catôt rất mạnh : sự thoát khí H_2 là rất chậm trên bề mặt của kẽm nguyên chất.

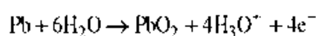
Với dung dịch a). không một quá thế ở chân không nào cản trở sự khử các ion Zn^{2+} bắt đầu ngay khi V_c trở nên thấp hơn - 0,79 V, trong khi mà sự thoát H_2 vẫn còn là không đáng kể trên bề mặt kẽm nguyên chất ; phản ứng quan sát được dưới sự kiểm soát động học : sự khử các ion Zn^{2+} không phải là phản ứng dễ nhất về mặt nhiệt động (nghĩa là phản ứng của chất oxi hóa mạnh nhất), nhưng là phản ứng nhanh nhất.

3) Nếu ta tăng điện tích, một đoạn nằm ngang của sự khuếch tán xuất hiện đối với sự khử các ion Zn^{2+}.

9.3.1) • Anôt chì có thể là trung tâm của bốn sự oxi hóa : sự oxi hóa của SO_4^{2-} thành các ion pesunfat $S_2O_8^{2-}$, sự oxi hóa các phân tử nước và các sự oxi hóa chì kim loại của điện cực thành hoặc Pb^{2+} hoặc chì dioxit PbO_2 theo :

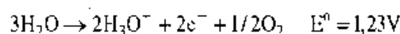


$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \quad E^o = -0{,}13V$

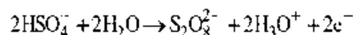


$Pb + 6H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$

$E^o = 0{,}63V$



$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2 \quad E^o = 1{,}23V$

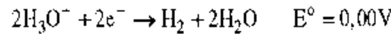


$2HSO_4^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e^-$

$E^o = 2{,}08V$.

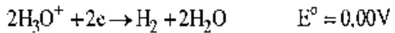
Chỉ xét về mặt nhiệt động, sự oxi hóa dễ thực hiện nhất là sự oxi hóa chì kim loại.

• Khi điện cực chì đóng vai trò catốt, chỉ có sự khử các ion oxoni thành hidro là có thể xảy ra :



$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \quad E^o = 0{,}00V$

2) (a) Sự khử các ion oxoni thành hidro :



$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O \quad E^o = 0{,}00V$.

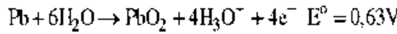
(b) Sự hãm động học của (a)

(c) Sự ăn mòn điện cực theo :



$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \quad E^o = -0{,}13V$

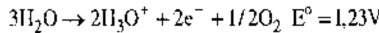
(d) Sự tạo thành màng chì oxit :



$Pb + 6H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \quad E^o = 0{,}63V$

(e) Sự thụ động hóa bởi màng PbO_2

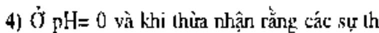
(f) Sự oxi hóa nước :



$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2 \quad E^o = 1{,}23V$

3) Mặc dù chì không phải là kim loại quí $E^0(Pb^{2+}/Pb) < 0$, điện cực bằng chì ngừng bị ăn mòn ngay khi thế của nó cao hơn 1V : khi đó nó là một anôt *không thể bị ăn mòn* nhờ sự *thụ động hóa* kim loại bởi lớp màng PbO_2.

4) Ở pH= 0 và khi thừa nhận rằng các sự thoát khí được thực hiện với $p = p_{kq} = p^o$:



$E(H_3O^+/H_2) = 0V \; ; \; E(O_2/H_2O) = 1{,}23V$

. H_2 bắt đầu thoát ra với $V < -0{,}8$:

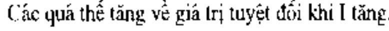
$\eta_{0c} = (-0{,}8) - E(H_3O^+/H_2) = -0.8V$.

. O_2 bắt đầu thoát ra với $V > 1{,}9V$:

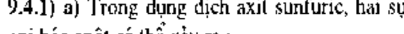
$\eta_{0a} = (1{,}9) - E(O_2/H_2O) \approx 0{,}7V$.

Các quá thế tăng về giá trị tuyệt đối khi I tăng.

9.4.1) a) Trong dung dịch axit sunfuric, hai sự oxi hóa anôt có thể xảy ra :



$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2 \quad E^o = 1{,}23V$



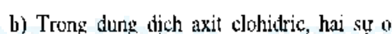
$2HSO_4^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e^-$

$E^o = 2{,}08V$.

b) Trong dung dịch axit clohidric, hai sự oxi hóa anôt có thể xảy ra :



$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2 \quad E^o = 1{,}23V$



$2Cl^- \rightarrow Cl_2(k) + 2e^- \quad E^o = 1{,}36V$

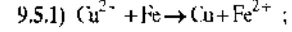
Trong hai trường hợp, sự oxi hóa nước là dễ thực hiện nhất nếu chỉ xét về mặt nhiệt động.

2) • a) Trong dung dịch axit sunfuric, và với các điều kiện của V và j được sử dụng, chỉ sinh ra sự oxi hóa nước ; ta đọc thấy lúc này : $\eta_{0a} \approx 0{,}6V$ đối với $H_2O \rightarrow O_2$

b) Trong dung dịch axit clohidric, hai sự oxi hóa có thể xảy ra, nhưng theo các kết quả của 2) a), dòng thu được từ 1,45V chỉ có thể là do sự oxi hóa các ion clorua : như vậy : $\eta_{0a} \approx 0{,}1V$ đối với $Cl^- \rightarrow Cl_2$.

. Trong mọi trường hợp, η_a tăng khi I tăng. Ngược lại, khi sự chuyển chất trở thành quá trình giới hạn, I trở thành độc lập đối với η_a : đó là điều quan sát được đối với phản ứng $Cl^- \rightarrow Cl_2$ ở xấp xỉ trên 1,7V. Ngược lại, sự chuyển chất không thể trở thành giới hạn đối với sự oxi hóa dung môi.

3) I là tổng số các dòng và cũng như vậy đối với j (trên một điện cực đã cho).

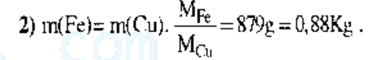


9.5.1) $Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+}$;

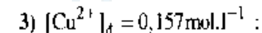
$$\log K^o = \frac{2\left(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Fe^{2+}/Fe}\right)}{0{,}06} = \frac{1{,}56}{0{,}06} \; ;$$

tức là $K^o = 1{,}10^{26}$.

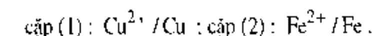
Phản ứng như vậy là định lượng.



2) $m(Fe) = m(Cu).\dfrac{M_{Fe}}{M_{Cu}} = 879g = 0{,}88Kg$.



3) $[Cu^{2+}]_d = 0{,}157 mol.l^{-1}$;



cặp (1) : Cu^{2+}/Cu ; cặp (2) : Fe^{2+}/Fe.

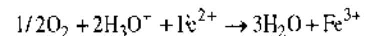
. Sau sự khử 1% ion đồng (II) : $E_1 = 0{,}32V$; $E_2 = -0{,}52V$.

. Sau sự khử 99% ion đồng (II) : $E_1 = 0{,}26V$; $E_2 = -0{,}46V$.

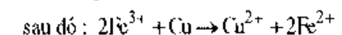
4) • Sắt và nước ở pH = 3 là không có vùng chung, một phần sắt bị oxi hóa bởi các ion H_3O^+ : $2H_3O^+ + Fe \rightarrow H_2(k) + 2H_2O + Fe^{2+}$

. Sự làm thoáng khí dung dịch cho phép tác động của cặp O_2/H_2O : O_2 và ion Fe^{2+} không có vùng chung. O_2 oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+}.

Kim loại đồng và ion Fe^{3+} không có vùng chung, ion Fe^{3+} oxi hóa đồng thành Cu^{2+} :

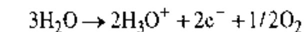


$1/2O_2 + 2H_3O^+ + Fe^{2+} \rightarrow 3H_2O + Fe^{3+}$



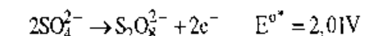
sau đó : $2Fe^{3+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$

9.6.1) và 2) • Ở điện cực đồng với vai trò anôt, ba sự oxi hóa có thể xảy ra, theo các nửa phương trình :

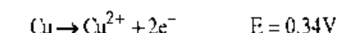


$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2$

$E^{*o} = 0{,}93V$ ở pH = 5

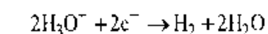


$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^- \quad E^{o*} = 2{,}01V$



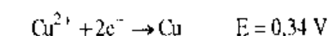
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E = 0{,}34V$

• Khi điện cực đồng đóng vai trò catôt, hai sự khử có thể xảy ra :



$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

$E^{*o} = -0{,}30V$ ở pH = 5

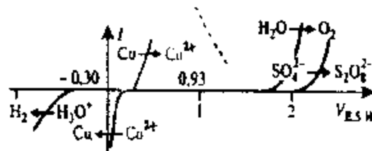


$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E = 0{,}34 V$

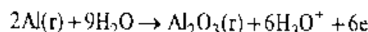
• Chỉ xét về mặt nhiệt động, các phản ứng dễ thực hiện nhất là sự oxi hóa điện cực đồng và sự khử các ion đồng (II).

3) Theo các đường I = f(V), sự oxi hóa điện cực đồng và sự khử các ion đồng (II) đều là các phản

ứng nhanh nhất : sự điện phân bắt đầu ngay khi $V_a = V_c$ là dương. Nói chung, $[Cu^{2+}]$ vẫn giữ không đổi trong dung dịch.



9.7.1)



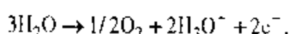
$$2Al(r) + 9H_2O \rightarrow Al_2O_3(r) + 6H_3O^+ + 6e$$

2) $e = \frac{j.\Delta t}{6.\mathscr{F}}.\frac{M_{Al_2O_3}}{\rho(Al_2O_3)} = 3,3\mu m$.

3) Bề dầy lí thuyết mong đợi là :

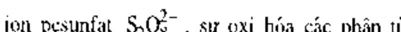
$e' = 4,5.e = 15\mu m < e_{thực}$.

Một phần của dòng bị tiêu hao bởi phản ứng cạnh tranh oxi hóa nước theo :

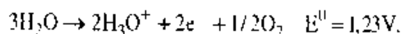


$$3H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-.$$

9.8.1) a) • Ở điện cực đồng không nguyên chất, đóng vai trò anôt, năm sự oxi hóa có thể xảy ra : sự oxi hóa của các ion sunfat SO_4^{2-} thành các ion pesunfat $S_2O_8^{2-}$, sự oxi hóa các phân tử nước và các sự oxi hóa các kim loại của điện cực, bạc, đồng và niken :



$$2HSO_4^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e \qquad E^0 = 2,08V.$$



$$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e + 1/2O_2 \qquad E^0 = 1,23V.$$



$$Ag \rightarrow Ag^+ + e \qquad E^o = 0,80V.$$

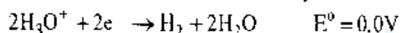


$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^o = 0,34V.$$



$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^- \qquad E^o = -0,25V.$$

• Ở điện cực đồng nguyên chất, đóng vai trò catôt, thoạt đầu hai sự khử có thể xảy ra :

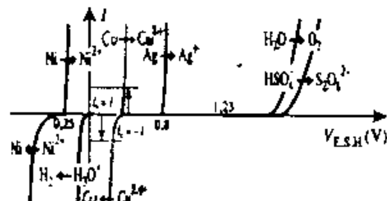


$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad E^o = 0,0V$$



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad E^o = 0,34V$$

b) Các quá thế anôt là không đáng kể đối với sự oxi hóa các kim loại của anot : quá thế anôt đối với sự oxi hóa nước là vào mức 0,5V. Quá thế catôt, đối với sự khử các ion đồng là không đáng kể, quá thế catôt đối với sự thu hiđro là ở mức -0,10V.

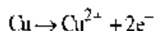


2) Giá trị *lí thuyết* tối thiểu của $(V_a - V_c)$ để cho I khác không là :

$\left(E(Cu^{2+}/Cu - E(Cu^{2+}/Cu)\right) = 0$.

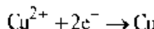
Giản đồ I (V) chỉ ra rằng, ngay khi $(V_a - V_c)$ khác không, hai phản ứng điện hóa có thể thực sự diễn ra :

Ở anôt, sự oxi hóa điện cực theo :



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Ở catôt, sự khử các ion đồng (II) theo :



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Về toàn bộ, $[Cu^{2+}]$ giữ không đổi.

3) Ta giả định là trong quá trình của hoạt động này, V_a giữ ở mức dưới 0,8 V và V_c lớn hơn không : trong các điều kiện này, niken bị oxi hóa cùng lúc với đồng, trong khi bạc ở dưới dạng kim loại và rơi xuống đáy thùng khi anôt đồng không nguyên chất tan rã. Các phản ứng điện hóa khác không thể có trong các điều kiện thế đã chọn. Chỉ có kết tủa đồng kim loại ở catôt và được tách khỏi các tạp chất niken và bạc.

4) Với $j = 210A.m^{-2}$:

$$(V_a - V_c) = \eta_a(I) - \eta_c(I).R.I = 0,25V$$

Trong thời gian Δt, máy điện phân nhận điện năng W và sinh ra khối lượng đồng m(Cu).

$W = (V_a - V_c).I.\Delta t$; $m(Cu) = \rho_F.\frac{I.\Delta t}{2.\mathscr{F}}.M_{Cu}$

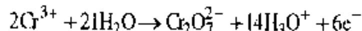
Sự tiêu hao năng lượng cho một đơn vị khối lượng là tỉ số W/m(Cu) :

$$\frac{2.\mathscr{F}.(V_a - V_c)}{\rho_F.M_{Cu}} = 0,80MJ.kg^{-1} = 0,22kWh.kg^{-1}.$$

Sự tiêu hao này nhỏ hơn mười lần so với để điều chế đồng (*xem bài tập* 10).

9.9.1) Sự di chuyển của các phần tử mang điện tích dưới ảnh hưởng của điện trường trong dung dịch tạo thành dòng di chuyển : Cr^{3+} và H_3O^+ di chuyển về phía catôt (nối với cực âm của máy phát), các ion sunfat và đicromat $Cr_2O_7^{2-}$ di chuyển về phía anôt (nối với cực dương của máy phát).

2) Sự oxi hóa bao giờ cũng ở anôt :



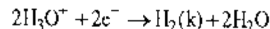
$$2Cr^{3+} + 21H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^-$$

sự oxi hóa nước thành oxi và sự oxi hóa các ion sunfat thành các ion pesunfat là có thể dự tính được : phản ứng thứ nhất bị chậm lại vì một quá thế mạnh : phản ứng thứ nhì đòi hỏi các thế cao hơn rõ rệt $\left(S_2O_8^{2-}/HSO_4^- : E^o = 2,08V\right)$.

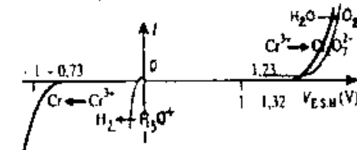
3) và 4) • Việc sử dụng các dung dịch Cr^{3+} đặc làm giảm thế cân bằng của cặp $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ và như vậy tạo thuận lợi cho phản ứng oxi hóa Cr^{3+} so với sự oxi hóa nước.

• Sự khấy trộn tương ứng với một dòng đối lưu cho phép duy trì một nồng độ lớn của Cr^{3+} gần anot, mặc dù có hiện tượng dịch chuyển.

5) Ở catôt, ba phản ứng cạnh tranh nhau : sự khử H_3O^+ thành $H_2(k)$; sự khử $Cr_2O_7^{2-}$ thành Cr^{3+} ; sự khử Cr^{3+} thành Cr. Như vậy ta thấy:

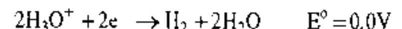


$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2(k) + 2H_2O$$



9.10.1) • Khi điện cực đồng đóng vai trò anot, phản ứng điện hóa là giống nhau trong hai dung dịch : đó là sự oxi hóa kim loại đồng của điện cực theo : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

• Khi điện cực đồng đóng vai trò catôt, hai sự khử có thể xảy ra :



$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad E^o = 0,0V$$



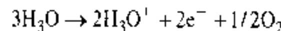
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^o = 0,34V$$

Đường cong a) : trong dung dịch H_2SO_4, chỉ có sự khử các ion H_3O^+ có thể xảy ra vì không có ion Cu^{2+}.

Đường cong b) : trong dung dịch đồng sunfat, sự khử các ion H_3O^+ chỉ có thể xảy ra với V_c thấp hơn E^o của cặp H_3O^+/H_2. Mà, ở $pH \approx 5$, pH xấp xỉ của một dung dịch đồng sunfat $E^{o\prime}(H_3O^+/H_2) = -0,30V$.

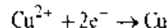
Đường cong b) như vậy chỉ có thể tương ứng với sự khử các ion đồng (II).

2) Ở anot, sự oxi hóa các phân tử nước theo :



$$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2$$

Ở catot, sự khử các ion đồng (II) theo :



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Các phản ứng điện hóa quan sát được là các phản ứng dễ nhất, xét về mặt nhiệt động ; động học chỉ tác động để làm tăng điện thế cần thiết, đặc biệt là ở anôt.

3) Giá trị *lí thuyết* của $(V_a - V_c)_{I\approx 0}$ suy từ $(E(O_2/H_2O) - E(Cu^{2+}/Cu))$.

Với sự thừa nhận là các khí thoát ra dưới áp suất khí quyển và rằng: $pH \approx 0$: $[Cu^{2+}] \approx 1mol.l^{-1}$.

$(E(O_2/H_2O) - E(Cu^{2+}/Cu)) \approx$

$$E^o(O_2/H_2O) - E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,89V.$$

• $(V_a - V_c)_{I>0} = E^o(O_2/H_2O) - E^o(Cu^{2+}/Cu) + \eta_a(I) - \eta_c(I) + R.I = 2,44V$

• Trong thời gian Δτ, máy điện phân nhận điện năng W và sinh ra khối lượng đồng m (Cu).

$W = (V_a - V_c).I.\Delta t$; $m(Cu) = \rho_F.\frac{I.\Delta t}{2.\mathscr{F}}.M_{Cu}$

Sự tiêu hao năng lượng cho một đơn vị khối lượng W/m(Cu) :

$$\frac{2\mathcal{F}.(V_a - V_c)}{\rho_F.M_{Cu}} = 8,72\,MJ.kg^{-1} = 2,42\,kWh.kg^{-1}.$$

9.11.1) $s_{Al} = [Al^{3+}] + [AlO_2^-]$ trong *dung dịch bão hòa nhôm oxit hiđrat hóa* :

từ đó : $\frac{[Al^{3+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}}{K_e^3}.\frac{h^3}{c^{o3}} = 10^{5,7-3pH}$;

$\frac{[AlO_2^-]}{c^o} = K_{s2}.\frac{c^o}{h} = 10^{pH-14,6}$

$s_{Al} = 10^{5,7-3pH} + 10^{pH-14,6}$

2) Các giá trị giới hạn của pH tương hợp với sự tồn tại của kết tủa nhôm oxit hiđrat hóa là các dung dịch có phương trình :

$$10^{5,7-3pH} + 10^{pH-14,6} = C_t$$

có thể viết là : $10^{5,7}.h^4 - 10^{-6}.h + 10^{-14,6} = 0$

Ta có thể giải phương trình bằng h, nhưng ta có thể nhận thấy là hai số hạng thường nhận những giá trị rất khác nhau.

Với $[Al^{3+}] \gg [AlO_2^-]$ phương trình trở thành :

$$10^{5,7-3pH} = 10^{-6}$$

mà dung dịch của nó là $pH_1 = 3,9$

Với $[Al^{3+}] \ll [AlO_2^-]$, phương trình trở thành :

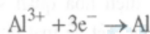
$$10^{pH-14,6} = 10^{-6}$$

mà dung dịch của nó là $pH_2 = 8,6$.

3) • Theo các phần tử đã nghiên cứu và trạng thái oxi hóa của chúng, Al(kt) ; Al^{3+} ; AlO_2^-; $Al_2O_3.3H_2O$ (hiđragilit), không có chất điện li lưỡng tính oxi hóa - khử và do đó không có các khả năng phân hóa.

• $C_t : [Al^{3+}] + [AlO_2^-] \le C_t = 1,0\,\mu mol.l^{-1}$.

• Giữa pH = 0 và pH = 3,9 dạng trội của nhôm (III) là ion Al^{3+} :



$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$$

$$E_{III/0} = \left(-1,67 + \frac{0,06}{3}\log\frac{[Al^{3+}]}{c^o}\right)V$$

Trên ranh giới giữa các vùng của nhôm (III) và của kim loại nhôm, $[Al^{3+}] = C_t$; phương trình của ranh giới này là : $E_{III/0} = -1,79V$.

• Với $pH_2 \ge pH \ge pH_1$; $Al_2O_3.3H_2O$ có mặt ; trong dung dịch bão hòa, nồng độ ở Al^{3+} được ấn định bởi K_{s1} :

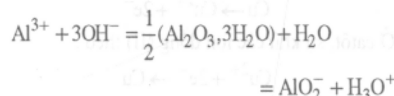
$$\frac{[Al^{3+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}}{K_e^3}.\frac{h^3}{c^{o3}} = 10^{5,7-3pH}$$

từ đó :

$$E_{III/0} = \left(E^o{}_{Al^{3+}/Al} + \frac{0,06}{3}\log_{10}\frac{K_{s1}}{K_e^3}.\frac{h^3}{c^{o3}}\right)$$

$$E_{III/0} = (-156 - 0,06pH)V$$

• Với $pH \ge pH_2, Al_2O_3.3H_2O$ không còn có mặt nữa ; dạng trội của nhôm (III) là ion aluminat AlO_2^-, ở trên và ở phía trên ranh giới giữa các vùng của nhôm (III) và của nhôm kim loại, $[AlO_2^-] = C_t$. Hệ thức giữa các nồng độ $[AlO_2^-]$ và $[Al^{3+}]$ suy từ K_{sl} và K_{s2}



$$Al^{3+} + 3OH^- = \frac{1}{2}(Al_2O_3, 3H_2O) + H_2O$$
$$= AlO_2^- + H_3O^+$$

$$K = \frac{K_{s2}}{K_{sl}} = 10^{21,7}$$

• $K = \frac{[AlO_2^-].h.c^{o2}}{[Al^{3+}].\omega^3} = \frac{[AlO_2^-].h^4}{[Al^{3+}].K_e^3.c^{o4}}$

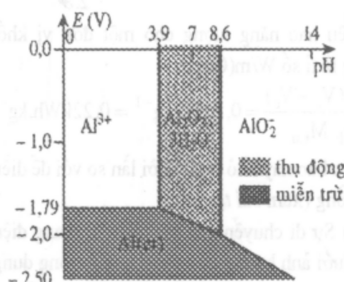
$\frac{[Al^{3+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}.C_t.h^4}{K_{s2}.K_e^3.c^{o5}}$

Biểu thức của $E_{III/0}$ suy ra từ đó :

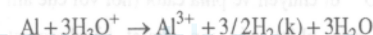
$$E_{III/0} = \left(E^o{}_{Al^{3+}/Al} + \frac{0,06}{3}\log_{10}\frac{K_{s1}}{K_{s2}.K_e^3}.\frac{C_t}{c^o}.\left(\frac{h}{c^o}\right)^4\right)V$$

Với $C_t = 1,0\,\mu mol.l^{-1}$;

$E_{III/0}(-1,384 - 0,08.pH)V$

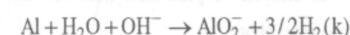


4) $pH \le pH_1 = 3,9$:



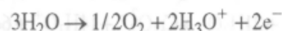
$$Al + 3H_3O^+ \rightarrow Al^{3+} + 3/2H_2(k) + 3H_2O$$

$pH \ge pH_2 = 8,6$:



$$Al + H_2O + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 3/2H_2(k)$$

9.12.1) a) Ở anôt, sự oxi hóa nước theo :



$$3H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$$

Ở catôt, sự khử nước theo :



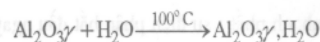
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

b) Al_2O_3 là một vật liệu cách điện và sự tạo thành của lớp nhôm oxit làm ngắt dòng điện.

c) Ở anot, có sự cạnh tranh giữa sự oxi hóa nhôm thành Al_2O_3 (kt) và thành Al^{3+} (dưới tác động của các ion H_3O^+).

2) a) $P = \pi.d^2.N^*/4$ kí hiệu là N^* số các lỗ trên đơn vị diện tích. P = 0,09.

b) Khối lượng riêng của nhôm oxit khan ($Al_2O_3\gamma$) cao hơn khối lượng riêng của bomit ($Al_2O_3\gamma, H_2O$) ; sự hiđrat



$$Al_2O_3\gamma + H_2O \xrightarrow{100^o C} Al_2O_3\gamma, H_2O$$

kèm với sự tăng thể tích của lớp oxit; sự biến đổi này làm bít lấp, ít nhất là từng phần, các lỗ trống ấy. Chỉ cần đun dung dịch đến sôi là đủ để thu được kết quả này.

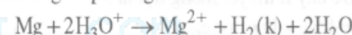
$\Delta t = e/v = 40$min đối với lớp có độ dày e bằng $20\mu m$.

Thể tích V của lớp xốp oxit : trong đó oxit chỉ sự hiđrat hóa chiếm $V(1 - P).\frac{\rho(Al_2O_3, \gamma)}{\rho(Al_2O_3\gamma, H_2O)}$ = 1,12V. Sự bít lấp các lỗ thu được là toàn phần.

9.13. 1) Ở 298 K,

$$E^o(Mg^{2+}/Mg) < 0 = E^o(H_3O^+/H_2).$$

Phản ứng có phương trình :



$$Mg + 2H_3O^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2(k) + 2H_2O$$

hằng số cân bằng $K^o > 1$.

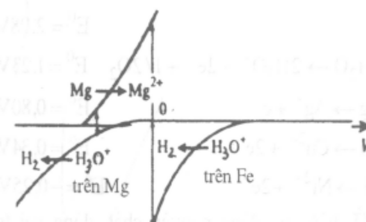
$$\log_{10} K^0 = \frac{2\left(E^o_{H_3O^+/H_2} - E^o_{Mg^{2+}/Mg}\right)}{0,06}$$

$K^0 = 1,0.10^{79}$! Trong nước nguyên chất, H_3O^+ không phải là chất đa số. Phản ứng đúng hơn là :



$$Mg + 2H_2O \longrightarrow Mg^{2+} + H_2(k) + 2OH^-$$

$K'^0 = K^0.K_e^2 = 1,0.10^{51}$!



Thừa nhận H_2 là khí thoát ra ở áp suất khí quyển, gần với p^o, nồng độ cân bằng của Mg^{2+} (= ω/2) sẽ là $10^{17} mol.l^{-1}$! Magie kim loại không thể cùng tồn tại cả với nước cũng như với dung dịch axit.

2) Các thí nghiệm a) và b) nêu bật *sự nghẽn động học* do quá thế catôt rất mạnh của cặp H_3O^+/H_2O trên bề mặt magie. Quá thế này phụ thuộc vào kim loại mà trên đó H_2 thoát ra, là rất yếu trên sắt so với magie, điều này cho phép sự tấn công của magie.

Với sự có mặt của sắt, các hiện tượng giống với các hiện tượng xảy ra trong các vipin ăn mòn.

3) Sắt có thể được bảo vệ chống lại sự ăn mòn bằng các anôt magie chống ăn mòn.

9.14.A.1)a) $S_{Ni} = [Ni^{2+}] + [HNiO_2^-]$ trong một dung dịch bão hòa niken hiđroxit : từ đó

$$\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{sl}}{K_e^2}.\frac{h^2}{c^{o^2}} = 10^{12.2-2pH};$$

$$\frac{[HNiO_2^-]}{c^o} = K_{s2}.\frac{c^o}{h} = 10^{pH-18,2}$$

$$S_{Ni} = 10^{12,2-2pH} + 10^{pH-18,2}$$

Các giá trị giới hạn của pH tương ứng với sự tồn tại của kết tủa niken hiđroxit là các dung dịch có phương trình : $10^{12,2-2pH} + 10^{pH-18,2} = C_t$

có thể viết : $10^{12,2}.h^3 - 10^{-6}.h + 10^{-18,2} = 0$

Ta có thể giải phương trình bằng h, nhưng ta có thể nhận thấy là hai số hạng thường nhận các giá trị rất khác nhau.

Với $[Ni^{+2}] >> [HNiO_2^-]$, phương trình trở thành : $10^{12,2}.h^2 = 10^{-6}$ mà dung dịch của nó là $pH_1 = 9,1$.

Với $[Ni^{+2}] << [HNiO_2^-]$, phương trình trở thành : $10^{pH-18,2} = 10^{-6}$ mà dung dịch của nó là $pH_2 = 12,2$.

b) Với 0 < pH ≤ 9,1, dạng trội của niken (II) là ion Ni^{2+} ; ở ranh giới giữa vùng của niken (II) và kim loại niken, $[Ni^{2+}] = C_t$; phương trình của ranh giới này là :

$$E_{II/0} = -0,25 + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = -0,43V.$$

• Với $pH_2 \geq pH \geq pH_1$, dung dịch là bão hòa ở $Ni(OH)_2$, nồng độ Ni^{2+} được ấn định bởi K_{s1} :

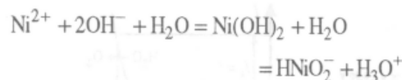
$$\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}}{K_e^2}.\frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{12,2-2pH}$$

Biểu thức của $E_{II/0}$ suy từ đó :

$$E_{II/0} = \left(E_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,06}{2}\log\frac{K_{s1}}{K_e^2}.\frac{h^2}{c^{o2}}\right)$$

$$E_{II/0} = (0,116 - 0,06.pH)V$$

• Với $pH \geq pH_2, Ni(OH)_2$ không còn có mặt nữa ; dạng trội của niken (II) là ion $HNiO_2^-$; ở trên và ở phía trên của ranh giới giữa các vùng của niken (II) và của kim loại niken, $[HNiO_2^-] = C_t$. Hệ thức giữa các nồng độ $[HNiO_2^-]$ và $[Ni^{2+}]$ suy từ K_{s1} và K_{s2} :



$$Ni^{2+} + 2OH^- + H_2O = Ni(OH)_2 + H_2O = HNiO_2^- + H_3O^+$$

$$K = K_{s2}/K_{s1} = 10^{-2,4}$$

$$K = \frac{[HNiO_2^-].h.c^o}{[Ni^{2+}].\omega^2} = \frac{[HNiO_2^-].h^3}{[Ni^{2+}].K_e^2c^{o3}}$$

$$\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}.C_t.h^3}{K_{s2}.K_e^2.c^{o4}}$$

Biểu thức của $E_{II/0}$ suy từ đó ra :

$$E_{II/0} = \left(E^o_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,06}{2}\log\frac{K_{s1}}{K_{s2}.K_e^2}.\frac{C_t}{c^o}\left(\frac{h}{c^o}\right)^3\right)V$$

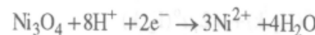
Với $C_t = 1,0\mu mol.l^{-1}$

$E_{II/0} = (0,482 - 0,09.pH)V$

• Ở pH = 12,2 , E = - 0,616V

2) Ni(II)/Ni(0) : *xem ở trên.*

Ni(VIII/III)/Ni(II) ;



$$Ni_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \rightarrow 3Ni^{2+} + 4H_2O$$

$$E = 1,98 + \frac{0,06}{2}\log\frac{h^8}{[Ni^{2+}]^3.c^{o5}}$$

• pH < 9,1 : $[Ni^{2+}] = C_t$;

$E(Ni_3O_4/Ni^{2+}) = (2,52 - 0,24.pH)V$

• pH = 9,1 ; E = 0,336V

• 12,2 ≥ pH ≥ 9,1 :

$$\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}}{K_e^2}.\frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{12,2-2pH}$$

Do tính liên tục :

$E(Ni_3O_4/Ni^{2+}) = (0,882 - 0,06.pH)V$

(E = 0,15V ở pH = 12,2)

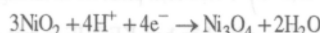
• pH ≥ 12,2 ; $\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}.C_t.h^3}{K_{s2}.K_e^2.c^{o4}}$

Do tính liên tục :

$E(Ni_3O_4/Ni^{2+}) = (-0,216 + 0,03.pH)V$

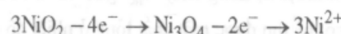
Ni(IV)/Ni(VIII/III) :

Cặp NiO_2/Ni_3O_4 :



$$3NiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Ni_3O_4 + 2H_2O$$

Phải tính thế tiêu chuẩn của cặp NiO_2/Ni_3O_4



$$3NiO_2 - 4e^- \rightarrow Ni_3O_4 - 2e^- \rightarrow 3Ni^{2+}$$

$$4E^o(NiO_2/Ni_3O_4) + 2E^o(Ni_3O_4/Ni^{2+}) = 6.E^o(NiO_2/Ni^{2+})$$

Từ đó : $E^o(NiO_2/Ni_3O_4)$ = 1,395V

Với mọi pH :

$E(NiO_2/Ni_3O_4) = (1,395 - 0,06.pH)V$

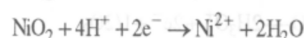
Với các pH = 0 :

$E(Ni_3O_4/Ni^{2+})$ > $E(NiO_2/Ni_3O_4)$, do đó Ni_3O_4 tự phân hủy thành NiO_2 và Ni^{2+} chừng nào mà bất đẳng thức này còn tồn tại, nghĩa là chừng nào mà 2,52 - 0,24.pH > 1,395 - 0,06.pH tức là chừng nào mà pH < 6,25.

Ở pH = 6,25,

$E(Ni_3O_4/Ni^{2+}) = E(NiO_2/Ni_3O_4) = 1,02V$.

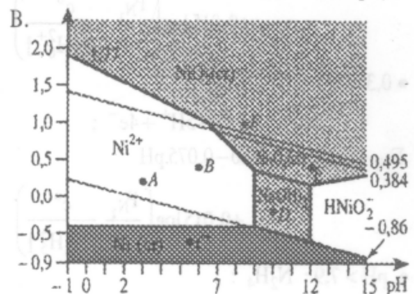
Trong khoảng này của pH, phải xét cặp NiO_2/Ni^{2+} :



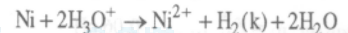
$$NiO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$$

$$E_{IV/II} = E^o_{(NiO_2/Ni^{2+})} + \frac{0,06}{2}\log\frac{h^4}{[Ni^{2+}].c^{o3}} = (1,77 - 0,12.pH)V$$

B.



1) a) Phản ứng với phương trình



$$Ni + 2H_3O^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2(k) + 2H_2O$$

với hằng số cân bằng $K^o > 1$.

$$\log K^o = \frac{2.(E^o_{H_3O^+/H_2} - E^o_{Ni^{2+}/Ni})}{0,06},$$

từ đó $K^o = 2,1.10^8$!

b) $(E^o_{H_3O^+/H_2})$ = -0,78V : niken kim loại là bền, nhưng các điều kiện rất gần với các điều kiện cần thiết đối với sự ăn mòn thành $HNiO_2^-$.

c) Đề xuất này không được xác nhận trên giản đồ E-pH, vì vùng miễn trừ rất hẹp.

2) A, B, C, D, E và F là các điểm có tọa độ (0,2V ; pH = 3) ; (0,4V ; pH = 6) ; (-0,6V ; pH = 6) ; (-0,2V ; pH = 10) ; (0,4V ; pH = 12) và (1,0V ; pH = 8).

a) A và B thuộc vùng trong đó Ni^{2+} là trội : kim loại bị ăn mòn tại đó, trừ khi có sự bao vây động học.

b) C thuộc vùng trong đó Ni(r) là chất bền : D, E và F lần lượt thuộc về các vùng trong đó $Ni(OH)_2(r), Ni_3O_4(r)$ và $NiO_2(r)$ là các chất bền. Sự vắng mặt của sự ăn mòn theo chiều sâu của kim loại là do màng bảo vệ không thấm và bám dính mà ba chất này tạo thành ở bề mặt kim loại : kim loại bị thụ động hóa.

Vùng miễn trừ : miền trong đó Ni(r) là phần tử bền.

Các vùng thụ động : các vùng trong đó $Ni(OH)_2(r), Ni_3O_4(r)$ hoặc $NiO_2(r)$ là các phần tử bền.

Các vùng ăn mòn : các vùng trong đó Ni^{2+} hoặc $HNiO_2^-$ là trội.

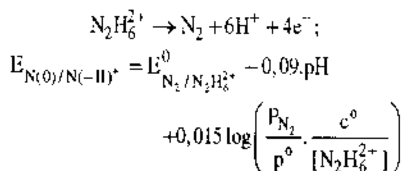
9.15.1) Amoniac NH_3 :

số oxi hóa (N) = - III;

hiđrazin N_2H_4 ; số oxi hóa (N) = - II ;

NH_3 là một chất khử ; N_2H_4 là một chất oxi hóa - khử lưỡng tính.

2) a) b) • pH < 0,3 : $N_4H_6^{2+}$;

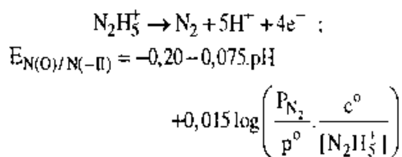


$N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2 + 6H^+ + 4e^-$;

$E_{N(0)/N(-II)^*} = E^0_{N_2/N_2H_6^{2+}} - 0,09.pH$

$+0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_6^{2+}]}\right)$

• $0,3 < pH < 7,9$: $N_2H_5^+$:

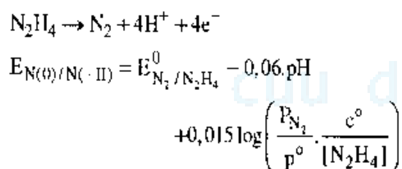


$N_2H_5^+ \rightarrow N_2 + 5H^+ + 4e^-$;

$E_{N(0)/N(-II)} = -0,20 - 0,075.pH$

$+0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_5^+]}\right)$

• $pH > 7,9$: N_2H_4 :



$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$

$E_{N(0)/N(-II)} = E^0_{N_2/N_2H_4} - 0,06.pH$

$+0,015\log\left(\frac{p_{N_2}}{p^o}.\frac{c^o}{[N_2H_4]}\right)$

Các thế tiêu chuẩn của các cặp thiếu được xác định bằng tính liên tục

• $0,3 < pH < 7,9$: $N_2H_5^+ \rightarrow N_2 + 5H^+ + 4e$;

$E^*_{N(0)/N(-II)} = (-0,20 - 0,075.pH)V$

• $pH < 0,3$: $N_2H_6^{2+} \rightarrow N_2 + 6H^+ + 4e^-$

$E^*_{N(0)/N(-II)} = (-0,195 - 0,09.pH)V$

• $pH > 7,9$: $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4e^-$;

$E^*_{N(0)/N(-II)} = (-0,318 - 0,06.pH)V$

3.a) Với pH bất kì, thế biểu kiến của cặp O_2/H_2O là cao hơn thế của cặp N(0)/N(-II) : như vậy hiđrazin hoặc các ion của nó có thể khử oxi thành nước : bằng cách loại oxi hòa tan, ta loại bỏ nguyên nhân cơ bản của sự ăn mòn.

b) Khi coi là trong không khí,

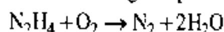
$p(O_2) = \frac{p_{kk}}{5}$; $x(O_2) = 4,67.10^{-6}$

$x(O_2) = \frac{n(O_2)}{n(H_2O) + n(O_2) + ...} = \frac{n(O_2)}{n(H_2O)}$

$= \frac{m(O_2)}{m(H_2O)}.\frac{M_{H_2O}}{M_{O_2}}$

Như vậy, trong 100 l : $m(O_2) = 0,83g$

c) Phương trình - cân bằng của phản ứng là:



$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

Như vậy, $n(N_2H_4) = n(O_2)$

$V(N_2H_4) = x(O_2).\frac{M_{N_2H_4}}{M_{H_2O}}.\frac{m(H_2O)}{\rho_{N_2H_4}} = 0,82cm^3$

9.16.1) Anốt : $F^- \rightarrow 1/2F_2(k) + e^-$

Catốt : $e^- + HF \rightarrow 1/2H_2(k) + F^-$

Cân bằng : $HF \rightarrow 1/2H_2(k) + 1/2F_2(k)$

$\Delta_{pu}G = 1/2.\mu(H_2(k)) + 1/2.\mu(F_2(k)) - \mu(HF(lỏng))$

2.a) $\mu(HF, lỏng) = \mu(HF, k)$

$= \mu^o(HF, k) + R.T\ln(p_{HF}/p^o)$

b) Cũng như vậy :

$\mu(F_2, k) = \mu^o(F_2, k) + R.T\ln(p_{H_2}/p^o)$

và $\mu(H_2, k) = \mu^o(H_2, k) + R.T\ln(p_{H_2}/p^o)$

$\Delta_{pu}G = 1/2.\mu^o(H_2, k) + 1/2.\mu^o(F_2, k)$

$-\mu^o(HF, k) + R.T\ln\left(\frac{\sqrt{p_{H_2}}.\sqrt{p_{F_2}}}{p_{HF}}\right)$

mà : $1/2.\mu^o(H_2, k) + 1/2.\mu^o(F_2, k)$

$-\mu^o(HF, k) = \Delta_f G^o(HF, k)$

Vậy : $\Delta_{pu}G = -\Delta_f G^o(HF, k) +$

$R.T\ln\left(\frac{\sqrt{p_{H_2}} + \sqrt{p_{F_2}}}{p_{HF}}\right)$

3) Ở 358K :

$\Delta_f G^o(HF, k) = -271,28 kJ.mol^{-1}$

Các ngăn anôt và catôt tách rời nhau để tránh mọi tiếp xúc giữa flo và hiđrô mà phản ứng là gây nổ. Trong mỗi ngăn :

$P = P_{F_2} + P_{HF} = P_{H_2} + P_{HF}$

$\Delta_{pu}G = -\Delta_f G^o(HF, k) + R.T\ln\left(\frac{P - p_{HF}}{p_{HF}}\right) =$

$= (271,28 + 9,2) kJ.mol^{-1} = 280,48 kJ.mol^{-1}$

$E_{358}(HF) = \frac{\Delta_{pu}G}{\mathcal{F}} = 2,91V.$

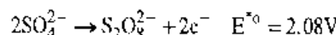
4) Dưới áp suất 101,3 kPa, HF là một khí $(T_s = 19,5^oC)$: việc điện phân nó là không thể được ! Ngược lại, hỗn hợp KF-2HF là một chất rắn có nhiệt độ nóng chảy T_{nc} gần 75^oC : Như vậy có thể thu được một chất lỏng ở nhiệt độ dễ tiếp cận và kiểm soát. Mặt khác, KF phân li thành các ion F^- và K^+, làm tăng độ dẫn của môi trường và như vậy làm giảm sự sụt thế thuần trở vẫn còn là đáng kể trong quá trình này, vì do sự nguy hiểm của phản ứng $H_2 + F_2$, người ta dùng một bộ phận ngăn cách và để một khoảng cách rộng giữa các điện cực.

5) Việc điều chế flo bằng điện phân dung dịch nước của kali florua là không thể được, vì sự oxi hóa anôt của nước, dù với một quá thế mạnh $(\eta_a = 0,8V)$ luôn luôn xảy ra trước sự oxi hóa các ion florua : các ion florua không *hoạt động điện hóa* trong nước.

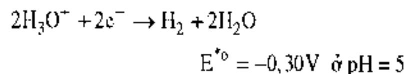
<u>*Chú ý :*</u> Việc điều chế F_2 được coi là có ý nghĩa chiến lược, vì flo và không thể thiếu trong việc điều chế uran.

9.17. 1) a) • Ở anôt, hai sự oxi hóa có thể xảy ra:

$3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- + 1/2O_2$

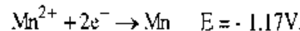


$E^{*o} = 0,93V$ ở pH = 5



$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ $E^{*o} = 2,08V$

. Ở catôt, hai sự khử có thể xảy ra :



$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

$E^{*o} = -0,30V$ ở pH = 5

$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$ $E = -1,17V.$

b) Chỉ xét về mặt nhiệt động, các phản ứng dễ thực hiện nhất tương ứng với sự điện phân nước : sự oxi hóa H_2O và sự khử các ion oxoni. Điện thế tối thiểu tương ứng sẽ là 1,23V.

2) Quá thế của sự thoát khí hiđro là mạnh đến mức mà sự khử Mn^{2+} có thể diễn ra nhanh hơn là sự khử H_3O^+. Để quan sát sự oxi hóa nước và sự khử Mn^{2+}, $(V_a - V_c)_{I=0}$ phải cao hơn hoặc bằng với :

$\left(E(O_2/H_2O) - E(Mn^{2+}/Mn)\right)$ tức là 2,1V.

3) $(V_a - V_c)_{I>0} =$

$\left(E(O_2/H_2O) - E(Mn^{2+}/Mn)\right)$

$+\eta_a(I) - \eta_c(I) + R.I = 4,45V$

4) $m_{max}(Mn) = \frac{I.\Delta t}{2.\mathcal{F}}.M_{Mn} = 860kg$.

5) Ở điện thế catôt sử dụng, ta quan sát thấy sự khử cùng lúc các ion H_3O^+ và Mn^{2+}. Như vậy một phần điện tích qua máy điện phân không được sử dụng để sinh ra mangan và khối lượng thu được thấp hơn khối lượng tối đa. Theo định nghĩa về hiệu suất Faraday ρ_F :

$\rho_F = m(Mn)/m_{max}(Mn) = 0,616$

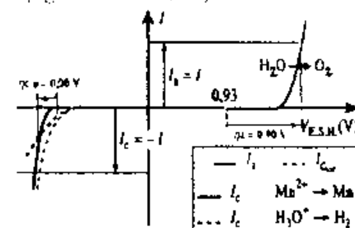
38% của dòng đi qua catôt tương ứng với sự khử các ion H_3O^+, do đó có đường I(V) của *tư liệu* dưới đây.

. Trong thời đoạn Δt, máy điện phân nhận điện năng W và sản ra khối lượng mangan m (Mn).

$W = (V_a - V_c).I.\Delta t$

$m(Mn) = \rho_F.\frac{I.\Delta t}{2.\mathcal{F}}.M_{Mn}$

. Sự tiêu hao năng lượng cho một đơn vị khối lượng là tỉ số W/m (Mn) :



$\frac{2.\mathcal{F}.(V_a - V_c)}{\rho_F.M_{Mn}} = 25,4 MJ.kg^{-1}$

$= 7,06 kWh.kg^{-1}$

9.18. 1) a) Bắt đầu kết tủa $Cd(OH)_2$:

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}\left(p\frac{[Cd^{2+}]_d}{c^o} - pK_{s1}\right) = 8,0$$

b) Trong mọi trường hợp :

$$E_1 = E_1^o + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Cd^{2+}]}{c^o}.$$

$pH < 8$: $[Cd^{2+}] = [Cd^{2+}]_d$: $E_1 = -0,46V$

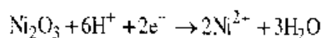
$pH > 8$: $\frac{[Cd^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s1}}{K_e^2}\cdot\frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{14-2pH}$;

$E^{*II} = (0,02 - 0,06.pH)V$

2) a) Bắt đầu kết tủa hiđroxit $Ni(OH)_2$:

$$pH = pK_e + \frac{1}{2}\left(p\frac{[Ni^{2+}]_d}{c^o} - pK_{s2}\right) = 7,0$$

b) Trong mọi trường hợp, Ni_2O_3/Ni^{2+} :



$$Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Ni^{2+} + 3H_2O$$

Từ đó :

$$E_2 = 1,74 + \frac{0,06}{2}\log\left(\left(\frac{h}{c^o}\right)^6 : \left(\frac{c^o}{[Ni^{2+}]}\right)^2\right)$$

$pH < 7$: $[Ni^{2+}] = [Ni^{2+}]_d$;

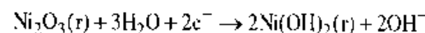
$E_2 = (1,86 - 0,18.pH)V$

$pH > 7$: $\frac{[Ni^{2+}]}{c^o} = \frac{K_{s2}}{K_e^2}\cdot\frac{h^2}{c^{o2}} = 10^{12-2pH}$;

$E_2 = (1,02 - 0,06.pH)V$

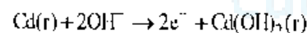
3) a) Với pH bất kì nào, E_2 cũng cao hơn E_1 : cực dương của ắc quy như vậy là điện cực phủ kết tủa Ni_2O_3

(2) Cực dương = catôt



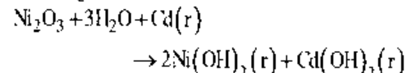
$$Ni_2O_3(r) + 3H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ni(OH)_2(r) + 2OH^-$$

(1) Cực âm = anôt



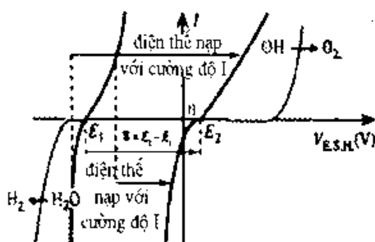
$$Cd(r) + 2OH^- \rightarrow 2e^- + Cd(OH)_2(r)$$

Cân bằng :



$$Ni_2O_3 + 3H_2O + Cd(r) \rightarrow 2Ni(OH)_2(r) + Cd(OH)_2(r)$$

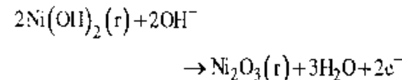
b) Trong dung dịch nước của kali hiđroxit đặc, $pH > 8$ và $\mathscr{E} = E_2 - E_1 = 1,00V$; $\mathscr{E}$ là không phụ thuộc vào pH và vì vậy không phụ thuộc vào nồng độ của kali hiđroxit.



c) Ngay cả khi không có điện trở trong, điện thế vận hành bao giờ cũng thấp hơn sức điện động do nguyên nhân quá thế : η_a làm tăng V_1, còn η_c làm giảm V_2.

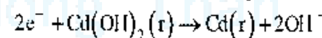
4) a) Để nạp lại một ắc quy, ta nối nó, bằng cách lắp ráp đối kháng, với một máy phát cơ điện một chiều mà sức điện động của nó cao hơn sức điện động của ắc quy; như thế ta thực hiện một sự điện phân ngược với phản ứng vận hành :

(2) nối với cực dương của bộ nạp điện = anôt



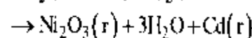
$$2Ni(OH)_2(r) + 2OH^- \rightarrow Ni_2O_3(r) + 3H_2O + 2e^-$$

(1) nối với cực âm của bộ nạp điện = catôt



$$2e^- + Cd(OH)_2(r) \rightarrow Cd(r) + 2OH^-$$

Cân bằng : $2Ni(OH)_2(r) + Cd(OH)_2(r)$

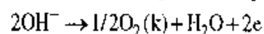


$$\rightarrow Ni_2O_3(r) + 3H_2O + Cd(r)$$

η_a làm tăng V_2 ; còn η_c làm giảm V_1 : điện thế nạp bao giờ cũng cao hơn sức điện động của ắc quy mà ta nạp điện.

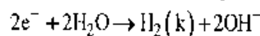
Nếu điện thế nạp là quá mạnh, có thể gây ra sự điện phân nước :

(2) được nối với cực dương của bộ nạp = anôt :



$$2OH^- \rightarrow 1/2O_2(k) + H_2O + 2e^-$$

(1) được nối với cực âm của bộ nạp = catôt :



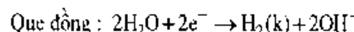
$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2(k) + 2OH^-$$

Cân bằng : $H_2O \rightarrow H_2(k) + 1/2O_2$

b) Ắc quy được gắn liền, các khí tạo thành tích tụ ở bên trong và gây nên một áp lực gia tăng, điều đó có thể là nguy hiểm, lại càng nguy hiểm hơn nữa vì H_2 là rất dễ cháy.

Về lí thuyết, nghĩa là không tính đến các quá thế, sự điện phân nước xảy ra ngay khi $V_2 - V_1$ vượt quá 1,23V, nhưng các quá thế đưa giá trị này lên tới khoảng 1,8V; để nạp lại ắc quy nhanh chóng, chỉ cần chọn $(V_2 - V_1)$ ở mức 1,6V là đủ : dòng điện nạp lại có thể có một cường độ mạnh $((V_2 - V_1) >> (E_2 - E_1))$ mà không gây ra phản ứng phụ về sự điện phân nước.

9.19. 1) Que sắt : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$;



Que đồng : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(k) + 2OH^-$

Nếu thí nghiệm tiếp tục trong một thời đoạn đủ, que sắt biến mất do sự oxi hóa. Sự tấn công càng nhanh hơn nếu hai que được nối với nhau, vì có sự tạo thành một vi pin : sự có mặt các ion trong dung dịch khử điện trở của vi pin và làm cho sự oxi hóa càng nhanh.

2) Ống 1 : $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^-$;

phenolphtalein chuyển sang màu hồng.

Ống 2 : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$: xuất hiện sự nhuộm màu xanh.

Que sắt khi có mặt oxi không bị ăn mòn, trong khi que nào không có mặt oxi thì bị ăn mòn.

3) *Xem* giáo trình.

4) Phần bị ăn mòn là phần ít được thoáng khí nhất, nghĩa là phần bị chìm sâu nhất. Đồng thau thúc đẩy nhanh sự ăn mòn, còn kẽm thì ngăn trở sự ăn mòn.

Phụ lục

MỘT SỐ THẾ TIÊU CHUẨN OXI HÓA - KHỬ Ở 25°C

Chất oxi hóa	Chất khử	E^o(V)	Chất oxi hóa	Chất khử	E^o(V)
$F_2(k)$	F^-	2,87	$O_2(k)$	H_2O_2	0,68
$O_3(k)$	$O_2(k)$	2,08	PbO_2	Pb	0,63
$S_2O_8^{2-}$	HSO_4^-	2,08	$I_2(n)$	I^-	0,62
Co^{3+}	Co^{2+}	1,80	Cu^{2+}	Cu	0,34
H_2O_2	H_2O	1,77	HSO_4^-	$SO_2(k)$	0,17
Ce^{4+}	Ce^{3+}	1,74	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,15
MnO_4^-	MnO_2	1,69	S	H_2S	0,14
BrO_3^-	$Br_2(l)$	1,52	$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51	H_3O^+	H_2	0,00
$Cl_2(k)$	Cl^-	1,36	Pb^{2+}	Pb	– 0,13
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33	Sn^{2+}	Sn	– 0,14
MnO_2	Mn^{2+}	1,24	Ni^{2+}	Ni	– 0,25
$O_2(k)$	H_2O	1,23	Co^{2+}	Co	– 0,29
IO_3^-	$I_2(n)$	1,20	Cd^{2+}	Cd	– 0,40
$Br_2(l)$	Br^-	1,09	Fe^{2+}	Fe	–0,44
HNO_2	NO(k)	0,98	$CO_2(k)$	$H_2C_2O_4$	–0,49
NO_3^-	NO(k)	0,96	Zn^{2+}	Zn	– 0,76
NO_3^-	HNO_2	0,94	Mn^{2+}	Mn	– 1,17
Hg^{2+}	Hg_2^{2+}	0,91	Al^{3+}	Al	– 1,67
Hg^{2+}	Hg(l)	0,85	$H_2(k)$	H^-	– 2,26
Ag^+	Ag	0,80	Mg^{2+}	Mg	– 2,37
Hg^{2+}	Hg(l)	0,79	Na^+	Na	– 2,71
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77	Li^+	Li	– 3,04

Chương trình

MP - MP*

I - NHIỆT ĐỘNG HỌC

I.1. Các ứng dụng hai nguyên lí vào phản ứng hóa học ở hệ kín

Không có sự phát triển nào về entanpi tự do ngoài những phép tính các hằng số cân bằng từ các đại lượng chuẩn tra bảng và dự kiến chuyển dịch các cân bằng hóa học.

CHƯƠNG TRÌNH	BÌNH LUẬN
Định nghĩa entanpi tự do G (năng lượng Gibbs).	Không dự tính công trao đổi nào khác ngoài công của các lực bên ngoài của áp suất.
Biểu thức của hóa thế : - đối với một khí lí tưởng trong hỗn hợp lí tưởng, - đối với một cấu tử của một hỗn hợp lí tưởng - đối với một cấu tử chất tan của dung dịch pha loãng lí tưởng.	Các biểu thức của các hóa thế được cho không chứng minh. Ta có thể thừa nhận biểu thức của entanpi tự do theo hàm của các hóa thế. Chỉ ra quy ước dung dịch (so sánh ở trạng thái chất tan trong dung dịch vô cùng loãng). Các định luật Raoult và Henry là ngoài chương trình. Không một câu hỏi nào có thể đặt ra về các hệ số hoạt độ.
Các trạng thái chuẩn Các đại lượng chuẩn : entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^o$, entropi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}S^o$ và entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^o$.	
Biến thiên cơ bản của entanpi tự do trong sự biến hóa của một phản ứng hóa học : entanpi tự do $\Delta_{pu}G$ của phản ứng.	Nguồn gốc và ý nghĩa của các đại lượng G, μ và $\Delta_{pu}G$ phải được biết, cũng như các biểu thức tương ứng trong các trường hợp xác định bởi chương trình, nhưng không đòi hỏi chứng minh các biểu thức này.
I.2. Cân bằng hóa học ở hệ kín Ái lực hóa học : định nghĩa, mối liên hệ với việc sản sinh entropi bằng phản ứng Tiêu chuẩn nhiệt động của chiều tiến triển của hệ.	
Hệ thức Guldberg và Waage (định luật tác dụng khối lượng) :hằng số cân bằng nhiệt động K^o.	Theo định nghĩa của K^o, $\Delta_{pu}G^o = -RT\ln K^o$ không đòi hỏi chứng minh định luật tác dụng khối lượng.
Các hệ thức Kirchoff đối với $\Delta_{pu}H^o$ và $\Delta_{pu}S^o$, biến thiên của hằng số cân bằng K^o với nhiệt độ ; hệ thức Van't Hoff.	
Các định luật chuyển dịch cân bằng : ảnh hưởng của T và p, của việc đưa vào một cấu tử hoạt động và một cấu tử trơ.	Người ta sử dụng biểu thức của ái lực hoá học theo hàm của hằng số cân bằng và sản phẩm (có khi kí hiệu là Q) Π : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^o - RT\ln\Pi$. Ta kí hiệu K^o giá trị thu được bởi Π ở cân bằng.
Các cân bằng tổng quát ở hệ nhiều pha : quy tắc pha ; biến độ.	Biến độ chỉ định nghĩa. Cong thức Gibbs được cho không chứng minh.
Các cân bằng lỏng/hơi, nghiên cứu đẳng áp và nghiên cứu đẳng nhiệt trộn lẫn hoàn toàn và không trộn lẫn ở trạng thái lỏng.	Trình bày trường hợp đẳng khí. Nghiên cứu này được bổ sung về thực hành bởi nghiên cứu về sự chưng cất.

II - CÁC VẬT LIỆU KIM LOẠI

II.1. Nghiên cứu một số nguyên tắc điều chế kim loại

Người ta cung cấp cho sinh viên các số liệu nhiệt động và động lực cần thiết để giải thích các hiện tượng. Phần này không thể là đối tượng cho câu hỏi của giáo trình.

Lập và sử dụng các biểu đồ Ellingham : ứng dụng vào việc nung và phương pháp nhiệt luyện kim.	Không phát triển công nghệ học các lò kiểu lò cao. Các thí dụ trình bày có thể chọn trong phương pháp luyện kim về kẽm.
Lập và sử dụng các biểu đồ thế - pH : ứng dụng vào phương pháp thủy luyện kim.	Nghiên cứu được phát triển xung quanh các biểu đồ thế - pH của sắt, kẽm và đồng. Về hai kim loại sau, chỉ có thể yêu cầu đọc các biểu đồ.

II.2. Các hiện tượng ăn mòn

Điều hay ở đây là chỉ ra vài thí dụ rất đơn giản, cách đưa một vật liệu vào sử dụng.

Sử dụng kẽm để bảo vệ sắt chống ăn mòn.	Nghiên cứu này là dịp để trình bày ăn mòn ẩm kẽm và sắt, nghĩa là về các phương diện : - nhiệt động (các biểu đồ thế - pH) - và các ứng dụng khác (mạ, anốt chống ăn mòn, mạ điện kẽm).

PSI - PS*

I - NHIỆT ĐỘNG

I.1. Các ứng dụng hai nguyên lí vào phản ứng hóa học ở hệ kín

Không phát triển về entanpi tự do trừ các điều cho phép chứng minh định luật tác dụng khối lượng, tính các hằng số cân bằng từ các đại lượng chuẩn tra bảng và dự kiến các chuyển dịch cân bằng hóa học.

CHƯƠNG TRÌNH	BÌNH LUẬN
Định nghĩa entanpi tự do G (năng lượng Gibbs) Vi phân chính xác của G : hóa thế, biểu thức của entanpi tự do theo hàm của các hóa thế. Hệ thức Gibbs - Duhem. Hệ thức Gibbs - Helmholtz.	Sẽ không tính đến công trao đổi khác ngoài công của các lực bên ngoài của áp suất.
Biểu thức của hóa thế : - đối với một khí lí tưởng trong hỗn hợp lí tưởng ; - đối với một cấu tử của hỗn hợp ngưng tụ lí tưởng ; - đối với một cấu tử tan của dung dịch loãng lí tưởng.	Cho các biểu thức của các hóa thế mà không chứng minh. Sẽ chỉ ra quy ước dung dịch (so sánh với trạng thái tan trong dung dịch vô cùng loãng) Các định luật Raoult và Henry là ngoài chương trình. Sẽ không có câu hỏi nào về các khái niệm hoạt độ và hệ số hoạt độ.
Các trạng thái chuẩn Các đại lượng chuẩn : entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^o$, entropi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}S^o$ và entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^o$. Các đại lượng chuẩn của sự tạo thành, entropi mol chuẩn S_m^o, nhiệt dung mol chuẩn ở áp suất không đổi $C_{p,m}^o$.	

I.2. Cân bằng hóa học ở hệ kín

Ái lực hóa học : định nghĩa, mối quan hệ với việc sản sinh entropi bằng phản ứng, chiều tiến triển có thể của hệ.	
Hệ thức Guldberg và Waage (định luật tác dụng khối lượng), hằng số cân bằng nhiệt động K^o.	Theo định nghĩa K^o, $\Delta_{pu}G^o = -RT\ln K^o$. Không đòi hỏi chứng minh luật tác dụng khối lượng.
Biến thiên của $\Delta_{pu}H^o$, $\Delta_{pu}S^o$ và của hằng số cân bằng K^o với nhiệt độ : hệ thức Van't Hoff.	

Các định luật chuyển dịch các cân bằng : ảnh hưởng của T và p, khi đưa vào một cấu tử hoạt động và một cấu tử trơ.

Sẽ sử dụng biểu thức của ái lực hóa học theo hàm của hằng số cân bằng và của sản phẩm Π : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT\ln\Pi$, sản phẩm Π còn được gọi là thương số Q của phản ứng.

Các cân bằng được khái quát hóa ở hệ nhiều pha : quy tắc pha ; biến độ.

Định nghĩa biến độ. Cho công thức Gibbs mà không chứng minh.

II - CÁC VẬT LIỆU KIM LOẠI

II.1. Nghiên cứu một số nguyên tắc chế biến kim loại

Trong các cuộc thi để đánh giá, người ta sẽ cung cấp cho thí sinh các số liệu nhiệt động và động học cần thiết để giải thích các hiện tượng. Ta sẽ sử dụng các đường biểu diễn dòng - thế mà không dùng đến lí thuyết động học các phản ứng điện hóa học.

Lập và sử dụng các biểu đồ Ellingham : ứng dụng vào sự thiêu và vào phép nhiệt luyện.

Sẽ không phát triển công nghệ lò cao.
Các thí dụ trình bày có thể được chọn trong luyện kẽm.

Lập và sử dụng các biểu đồ thế - pH : ứng dụng vào thủy luyện kim (ngâm chiết, làm sạch, xemen hóa).

Nghiên cứu này sẽ được triển khai quanh các biểu đồ thế - pH của kẽm, đồng và sắt.

Sử dụng các đường cong dòng - thế : ứng dụng điều chế kẽm bằng điện phân.

Sẽ sử dụng các đường cong dòng - thế của kẽm và của nước ở ngoài sự điện phân.
Phần này sẽ không thể là đối tượng cho câu hỏi của giáo trình.

II.2. Các hiện tượng ăn mòn

Mục đích của phần này là bằng một số thí dụ rất đơn giản, chỉ ra cách thức đưa một vật liệu vào sử dụng.

Sử dụng kẽm để bảo vệ sắt chống lại sự ăn mòn.

Nghiên cứu này là dịp để trình bày sự ăn mòn ẩm kẽm và sắt bằng cách nêu bật các mặt nhiệt động (các biểu đồ thế - pH), các mặt động học (các đường cong dòng - thế) và bằng cách nhấn mạnh vào các ứng dụng khác nhau (mạ, anôt chống ăn mòn, mạ điện kẽm).

III - CÁC VẬT LIỆU HỮU CƠ

Các phần III.1, III.2 và III.3 sẽ được coi là các ôn tập đối với học sinh từ các lớp cao đẳng PCSI đến.
Nghiên cứu này có mục tiêu chính là mở đầu về tổng hợp hữu cơ. Danh mục các hợp chất nghiên cứu sẽ được cho.

III.1. Hóa học lập thể các phân tử hữu cơ

CHƯƠNG TRÌNH / **BÌNH LUẬN**

Các biểu thị Newman, Cram và triển vọng

Nhắc lại các khái niệm đã đề cập ở lớp khoa học cuối cấp.

Cấu hình đồng phân lập thể : Z và E, R và S, đồng phân đối ảnh và đồng phân không đối quang.

Cách viết topo các phân tử (biểu thị không có hidro của các mạch cacbon) cũng sẽ được trình bày.
Biểu thị Fischer là ngoài chương trình.
Không dùng danh pháp érythe-thréo.
Các phương pháp tách các đồng phân đối ảnh sẽ được minh họa bằng một thí dụ duy nhất.

Cách cấu tạo : etan, butan, xiclohexan và các xiclohexan đơn và hai lần thế.

III.2. Các liên kết đơn cacbon - halogen

Các phản ứng thay thế ái nhân : các cơ chế giới hạn S_N1 và S_N2 : hóa học lập thể.

Các dẫn xuất flo của các alcan không có trong chương trình.
Các rượu và amin sẽ được chọn làm thí dụ về các chất phản ứng ái nhân.

Các phản ứng loại : các cơ chế giới hạn E1 và E2, hóa học lập thể.

Một số khái niệm động học có thể sẽ được đưa vào lúc này : các sản phẩm trung gian của phản ứng, trạng thái chuyển tiếp.

Ở trình độ này, các biểu đồ năng lượng sẽ được vẽ theo tỉ lệ phân tử : thế năng theo hàm của các tọa độ phản ứng.
Dựa vào thí dụ, sẽ minh họa vai trò của dung môi và của chất nền. Sẽ hạn chế ở sự ổn định khi có mặt một dung môi có cực.
Tác động điện của chất thay thế sẽ giới hạn ở các chất thế gốc alkyl.
Qui tắc Zaitseu sẽ không được biện minh.

III.3. Các liên kết đơn cacbon-oxi

Điều chế các ete-oxit : tổng hợp Williamson (cơ chế).
Đi từ *ROH* tới *RX* :
- bởi H*X* (cơ chế) (*X* = Cl, Br, I) ;
- bởi PCl_3, PBr_3 và $SOCl_2$.

Các cơ chế phản ứng sử dụng PX_3 và $SOCl_2$ không nằm trong chương trình.

Các sự khử nước liên kết và nội phân tử trong môi trường axit (các cơ chế).

III.4. Khả năng phản ứng của liên kết kép cacbon-cacbon

Phụ gia ưa điện và phụ gia chứa gốc tự do, tính chọn lọc miền và lập thể (sự hiđrat hóa, sự hiđrohalogen hóa và sự halogen hóa).

III. 5. Sự chế biến các vật liệu hữu cơ nhiệt dẻo

Cấu trúc và độ phản ứng của monome ; stiren và metacrilat metyl.

Sẽ minh họa phần này dựa vào một vài thí dụ về polistiren và metacrilat thế.

Sự polime hóa anion : sự mồi, sự lan truyền, động học toàn phần, tính chọn lọc miền và tính chọn lọc lập thể của sự polime hóa.
Sự polime hóa chứa gốc đồng thể : sự mồi, sự lan truyền, động học toàn phần.
Quan hệ giữa cấu trúc và các tính chất vĩ mô của các polime.

PT - PT*

Chương trình thực hành có thể là đối tượng để đánh giá về viết hoặc vấn đáp, có tính đến các giới hạn đã được chương trình học xác định, nhất là đối với các dung dịch nước.

I. NHIỆT ĐỘNG

I.1. Các ứng dụng hai nguyên lí vào phản ứng hóa học ở hệ kín

Sẽ không có sự phát triển nào về entanpi tự do ngoài điều cho phép chứng minh định luật tác dụng khối lượng, tính các giá trị của các hằng số cân bằng từ các giá trị của các đại lượng chuẩn tra bảng và dự kiến các chuyển dịch cân bằng hóa học.

- Định nghĩa entanpi tự do *G* (năng lượng Gibbs).
Vi phân toàn phần của *G* : hóa thế.

Phần này sẽ được phát triển trong sự liên hệ với giáo trình Vật lí.
Sẽ không nhằm công trao đổi nào khác ngoài công của các lực bên ngoài của áp suất.

Biểu thức của entanpi tự do theo hàm của hóa thế.

Sẽ có thể thừa nhận biểu thức của entanpi tự do theo hàm của hóa thế.

CHƯƠNG TRÌNH

- Biểu thức của hóa thế :
- với một khí lí tưởng trong hỗn hợp lí tưởng.
- với một cấu tử của một hỗn hợp lí tưởng.
- với một cấu tử chất tan của một dung dịch pha loãng lí tưởng.

BÌNH LUẬN

Các biểu thức của các hóa thế sẽ được cho không có chứng minh.
Các định luật Raoult và Henry là ngoài chương trình.
Sẽ chỉ sử dụng quy ước dung dịch bằng cách dùng làm so sánh trạng thái chất tan ở dung dịch vô cùng loãng.
Không có câu hỏi sẽ được đưa ra về hệ số hoạt độ.

- Các trạng thái chuẩn

Các đại lượng chuẩn : entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}H^{o}$, entropi chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}S^{o}$ và entanpi tự do chuẩn của phản ứng $\Delta_{pu}G^{o}$.

Các đại lượng chuẩn của sự tạo thành, entropi mol chuẩn S^{o}_{m}, nhiệt dung (hay năng suất nhiệt) phân tử chuẩn $C^{o}_{p,m}$.

Sẽ dẫn Nguyên lí thứ ba của Nhiệt động học.

I.2. Cân bằng hóa học ở hệ kín

- Ái lực hóa học : định nghĩa, mối quan hệ với việc sinh ra entropi bằng phản ứng, chiều tiến triển có thể của hệ.
- Hệ thức Guldberg và Waage (định luật tác dụng khối lượng) ; hằng số cân bằng nhiệt động K^{o}.

Theo định nghĩa của K^{o} $\Delta_{pu}G^{o} = -RT \ln K^{o}$

- Hệ thức Kirchoff đối với $\Delta_{pu}H^{o}$ và $\Delta_{pu}S^{o}$. Biến thiên của hằng số cân bằng K^{o} với nhiệt độ : hệ thức Van't Hoff.
- Các định luật di chuyển của các cân bằng : ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất, sự đưa vào một cấu tử hoạt động và một cấu tử trơ.

Sử dụng biểu thức ái lực hóa học theo hàm của hằng số cân bằng và của sản phẩm Π : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^{o} - RT \ln \Pi$.
Sản phẩm Π còn được kí hiệu bằng thương số Q của phản ứng. K^{o} là giá trị được lấy bởi Π ở cân bằng.

- Các cân bằng khái quát hóa ở hệ nhiều pha : biến độ. Các nhân tố của cân bằng.

Định nghĩa biến độ. Cho công thức Gibbs không chứng minh.

I.3. Cân bằng pha trong trường hợp hỗn hợp hai thành phần.

Cân bằng rắn - lỏng : nghiên cứu đẳng áp, tính trộn lẫn hòan toàn ở trạng thái lỏng, hòan toàn hoặc không ở trạng thái rắn ; khái niệm hợp chất xác định; định lý các mômen hóa học.

Sẽ hạn chế vào một trường hợp duy nhất về hỗn hợp eutectic. Việc đọc các biểu đồ hai thành phần chứa các hợp chất xác định có sự nóng chảy không tương đẳng là ngoài chương trình.

II. CÁC VẬT LIỆU KIM LOẠI

II.1. Nghiên cứu một số nguyên tắc chế biến kim loại

Trong kiểm tra đánh giá, sẽ cung cấp cho sinh viên các số liệu nhiệt động cần thiết cho việc giải thích các hiện tượng.

- Lập và sử dụng các biểu đồ Ellingham : ứng dụng vào sự thiêu và vào phương pháp nhiệt luyện.

Sẽ không phát triển về công nghệ học các lò kiểu lò cao.
Các thí dụ trình bày có thể được chọn trong luyện kim học kẽm và sắt.

- Lập và sử dụng các biểu đồ thế - pH : ứng dụng vào phương pháp thủy luyện.

Nghiên cứu này sẽ được phát triển xung quanh chỉ các biểu đồ thế pH của sắt, kẽm và đồng. Trong hai trường hợp sau, sẽ chỉ được đòi hỏi sự giải thích về các biểu đồ mà thôi.

II.2. Các hiện tượng ăn mòn

Sẽ là điều thú vị khi chỉ ra ở đây, bằng vài thí dụ rất đơn giản, cách người ta đưa một vật liệu vào các sử dụng.

- Sử dụng kẽm để bảo vệ sắt chống ăn mòn.

Nghiên cứu này sẽ là dịp để trình bày sự ăn mòn ẩm kẽm và sắt, nghĩa là các mặt :
- Nhiệt động (các biểu đồ thế - pH)
- và các ứng dụng khác nhau (mạ, anốt chống ăn mòn, mạ điện kẽm).

Các đường cong dòng - thế là ngoài chương trình.

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :
NGUYỄN BÍCH LAN

Trình bày bìa :
LÊ HOÀNG HẢI

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

HOÁ HỌC 2

In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm tại công ty cổ phần In Phúc Yên.
Giấy phép xuất bản số: 194 - 2006 / CXB / 13 - 323 / GD.
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2006.



HÓA HỌC

Năm thứ hai
MPSI và PTSI



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội





Giá: 36.000đ